



ANÁLISE MICROESTRUTURAL CORRELACIONADA AO PROBLEMA DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO

Caroline Marie Márcia Olichon Reis

Projeto Final de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro
Setembro 2012

ANÁLISE MICROESTRUTURAL CORRELACIONADA AO PROBLEMA DE
FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO

Caroline Marie Márcia Olichon Reis

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO,
COMO PARTE DOS PRÉ-REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda, D.Sc.

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. José Soares Coutinho Filho, D.Sc.

Rafael Cavalcante Cordeiro, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO 2012

Reis, Caroline Marie Márcia Olichon

Análise microestrutural correlacionada ao problema de fragilização por hidrogênio em Aço/ Caroline Marie Márcia Olichon. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Projeto de Graduação

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2012

xiv, 65 p.

Referencias Bibliográficas: p. 64-65.

1. Fragilização por hidrogênio 2.Aços 3.Teor de hidrogênio
3.Microestrutura

Para
Dominique, Umberto e Valérie.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo àqueles que, muito antes do início deste projeto final, estiveram ao meu lado nas aventuras da graduação em engenharia. A todos vocês, dedico um eterno agradecimento.

Agradeço especialmente ao laboratório de hidrogênio da Coppe/UFRJ e à EnergiaH, por permitirem a minha contribuição no extenso trabalho de consultoria que resultou neste projeto final.

Ao Hugo que, por acreditar em mim, me proporcionou grandes oportunidades... E ao meu orientador, Paulo Emilio, por ter feito destas oportunidades uma fonte de aprendizado completa e extremamente valiosa.

Ao Coronel Coutinho, pela simpatia, confiança e pelas longas conversas extremamente construtivas.

Ao professor Ponciano, por aceitar meu convite para participar da banca de avaliação deste projeto e por contribuir com seus conhecimentos.

Aos meus pais e irmã, para os quais agora posso abandonar o discurso de que “faltam dois anos”...

Ao Pedro, pelo otimismo e amor incondicional.

Aos amigos Denise, Leandro & Vivian, Mayara e Rafael, *pour toute l’amitié*, pela amizade nada “convencional”, pela rara nobreza de época e pelo compartilhamento dos conhecimentos de mestre nos assuntos mais aleatórios, dentre tantas outras coisas positivas.

Ao técnico Oswaldo do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, pela qualidade do trabalho e por toda a dedicação na preparação das minhas amostras.

A toda a equipe do LabH2 e aos colegas da EnergiaH, com os quais a rotina de trabalho tornou-se muito mais fácil! Agradeço a cada um pela alegria de sempre e pelos conhecimentos compartilhados.

Finalmente, gostaria de agradecer a todos os professores, amigos e familiares que contribuíram, direta ou indiretamente, para que eu me tornasse uma engenheira.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

ANÁLISE MICROESTRUTURAL CORRELACIONADA AO PROBLEMA DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO

Caroline Marie Márcia Olichon Reis

Setembro/2012

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Curso: Engenharia de Materiais

Resumo

O presente trabalho é resultado de um extenso trabalho de consultoria realizado para uma empresa brasileira e visa investigar dois materiais distintos, correlacionando suas microestruturas com as causas de falha apresentadas por estes componentes industriais.

Uma extensa revisão bibliográfica preliminar acerca do tema da fragilização por hidrogênio em aços foi conduzida. Foram realizadas análises em microscópio óptico e eletrônico e difração de raios-X.

Encontrou-se alta concentração de precipitados diversos, em sua maioria armadilhas reversíveis. A partir do histórico de falha dos componentes e das análises realizadas, pode-se comprovar a fragilização por hidrogênio como causa das fraturas relatadas.

Palavras-chave:

Fragilização por hidrogênio, microestrutura, teor de hidrogênio, aço.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS CORRELATED TO THE PROBLEM OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN STEEL

Caroline Marie Márcia Olichon Reis

September/2012

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Course: Materials Engineering

Abstract

This undergraduate project is part of a consulting work for a big Brazilian steel industry and analyses two different materials in terms of their microstructure, establishing a correlation with the causes of failure related to this industrial steel components.

A large review was done about the phenomenon of hydrogen embrittlement of steels. The samples were analyzed in optical microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results were associated to an important amount of precipitates, mostly identified as weak hydrogen traps. A correlation between the components' failure history and the test's results led to the conclusion that the hydrogen embrittlement was indeed the main cause of fracture.

Keywords:

Hydrogen embrittlement, microstructure, hydrogen content, steel.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formas típicas do hidrogênio encontradas nos aços

Tabela 2: Valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio e do carbono a 500°C, através da ferrita (estrutura cúbica de corpo centrado)

Tabela 3: Energia de ligação do hidrogênio com diferentes armadilhas que podem estar presentes em aços

Tabela 4: Composição química dos materiais analisados (*Componente A e Componente B*)

Tabela 5: Nomenclatura e profundidades das amostras retiradas de cada componente (*Total de amostras preparadas para análise: 18*).

Tabela 6: Classificação proposta para os diferentes tipos de precipitados encontrados nos componentes C e T

Tabela 7: Composição típica de um cimento Portland (ASTM C150):

Tabela 8: Resultados de análises DRX para diferentes profundidades ao longo do raio do componente C.

Tabela 9: Compostos mais prováveis para os picos secundários encontrados nos difratogramas dos componentes C e T.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos espaços intersticiais octaédricos e tetraédricos nas células unitárias das estruturas CCC e CFC.

Figura 2: Solubilidade do hidrogênio em função da temperatura, com as fases indicadas.

Figura 3: Gráficos de Difusibilidade (D), Permeabilidade (P) e Solubilidade (S) em respeito à temperatura.

Figura 4: Representação esquemática da energia potencial para um átomo de hidrogênio na rede cristalina. Sendo: S_n sítio normal da rede cristalina, S_A sítio aprisionador, E_{ad} energia de ativação para difusão do H na rede, E_s energia do ponto de sela, E_L energia de ligação do ponto aprisionador e E_{aT} energia de ativação do sítio aprisionador [2].

Figura 5: Transporte por discordâncias em ambiente de material pré-carregado com hidrogênio, ou seja, atmosfera de hidrogênio interno. \perp (com a seta em cima) representa as discordâncias móveis; “AI” são os aprisionadores irreversíveis; “AR” são os aprisionadores reversíveis e “T” é uma trinca do material.

Figura 6: Classificação das frentes de estudo de teorias de fragilização por hidrogênio.

Figura 8: Metodologia e região de retirada do bloco de amostra a partir do componente. A metodologia é a mesma para os dois tipos de componente (T e C).

Figura 9: Esquema de nomenclatura das amostras. A) Componente C (5 % Cr) e B) Componente T (3 % Cr)

Figura 10: Esquema representativo da sequencia de cortes realizada na fase 1

Figura 11: Obtenção das barras a partir do tarugo cortado para o componente C

Figura 12: Esquema representativo da sequencia de cortes realizada na fase 2

Figura 13: Esquema representativo da sequencia de cortes realizada na fase 3

Figura 14: Amostras de 1 mm e 0,5 mm de espessura seccionadas do tarugo mostrado ao fundo.

Figura 15: Corte dos tarugos (fase 1) a partir do bloco do Componente C

Figura 16: Corte dos tarugos a partir do bloco de componente T

Figura 17: Foto mostrando o corte refrigerado em ISOMET 5000.

Figura 18: Rotina de testes para obtenção dos teores de hidrogênio em amostras sólidas de aço, a partir de equipamento proprietário do LabH2 - UFRJ.

Figura 19: Posicionamento das amostras, de acordo com o sistema de nomenclatura estabelecido, ao longo do raio do componente. O mesmo esquema é válido para os dois componentes (C e T), de maneira idêntica.

Figura 20: Microestrutura de região próxima à superfície do componente C (C0), martensita revenida. *Aumento de 500x.*

Figura 21: Microestrutura de região próxima à superfície do componente T (T0), martensita revenida. *Aumento de 500x.*

Figura 22: Micrografia de região superficial do componente T, amostra T0, mostrando matriz de martensita revenida com presença de precipitados à esquerda da imagem. *Aumento de 500 x.*

Figura 23: Micrografia de região superficial do componente T, amostra T0, mostrando matriz de martensita revenida com presença de precipitado no centro da amostra. *Aumento de 500x.*

Figura 24: Microestrutura de região a 70 mm de profundidade do componente C, amostra C70, mostrando a estrutura de grãos finos perlíticos, dominante nesta profundidade.

Figura 25: Microestrutura de região a 70 mm de profundidade do componente C, amostra C70, mostrando região de martensita revenida em meio a uma estrutura de grãos finos perlíticos. *Aumento de 200 x.*

Figura 26: Micrografia óptica da amostra C190, revelando grade heterogeneidade de tamanho de grãos na estrutura perlítica. *Aumento de 200x.*

Figura 27: Varredura da amostra C190 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão. Para facilitar a identificação, as regiões com grãos de tamanho inferior a 20 μm foram indicadas em vermelho.

Figura 28: Varredura da amostra C355 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão.

Figura 29: Varredura da amostra C690 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão.

Figura 30: Micrografia de região da amostra C355 que apresenta contornos de cementita. A) *Aumento de 500x* e B) *Aumento de 1000x.*

Figura 31: Micrografia de amostras do componente T, mostrando a presença de precipitados (em cinza). A) amostra T60 e B) amostra T405. *Aumento de 500x.*

Figura 32: Micrografia da amostra T385. *Aumento de 100x.*

Figura 33: Micrografia da amostra T405 mostrando região segregada com grãos finos, contornos de cementita e diversos precipitados. *Aumento de 100x.*

Figura 34: Micrografia da amostra T405 mostrando região segregada com grãos finos, contornos de cementita e diversos precipitados. *Aumento de 200x.*

Figura 35: A) Precipitados de sulfeto de manganês (tipo 1), mostrando inclusões alongadas - de cerca de 20 μm e globulizadas - de 2 μm ou menos (amostra T430) e B) Precipitado de sulfeto de manganês alongado (tipo 1) com 50 μm de comprimento, acompanhado de outros precipitados menores (amostra T130).

Figura 36: A) Inclusão constituída de aluminossilicato de Cálcio, aluminato de magnésio, com sulfeto de manganês (amostra C510) e B) Inclusão de aluminossilicato de cálcio, com precipitação de sulfeto de manganês e carbetos de titânio (amostra T385).

Figura 37: A) Inclusão complexa com precipitados finos de carbeto de titânio em seu entorno, conforme indicados (amostra C355) e B) Precipitados finos de carbeto de titânio envoltos em sulfeto de manganês (amostra C355).

Figura 38: A) Precipitado complexo, com uma mistura de aluminossilicato de cálcio, aluminato de magnésio, sulfeto de manganês e carbeto de titânio (amostra T430) e B) Precipitado complexo, com uma mistura de aluminossilicato de cálcio, aluminato de magnésio, sulfeto de manganês e carbeto de titânio (amostra T250).

Figura 39: Precipitados de óxido de titânio, com formato retangular, no interior de inclusões complexas (amostra C355).

Figura 40: precipitados finos de carbeto de titânio envoltos em sulfeto de manganês (amostra C355).

Figura 41: Região da amostra C510 com maior concentração de precipitados, estando presentes variados tipos, conforme indicado.

Figura 42: Região com colônia de precipitados de sulfeto de manganês na amostra C690. Os contornos escuros são óxidos formados entre a preparação da amostra e a observação.

Figura 43: Precipitado de carbeto de titânio em conjunto com sulfeto de manganês na amostra T405.

Figura 44: Montagem de 20 imagens feitas em varredura sequencial, de uma ponta à outra da amostra T130, com aumento de 400x. Precipitados de sulfeto de manganês com 2µm ou menos circulados em vermelho, os de maior dimensão (próximo a 10µm ou mais) em azul, e demais precipitados circulados em verde. A linha tracejada indica o ponto onde as duas imagens se emendam.

Figura 45: Foto da superfície de fratura, apresentando o floco onde iniciou - se a trinca.

Figura 46: Planos de fratura de clivagem no interior da região do floco.

Figura 47: Fratura frágil (por clivagem) ao redor de inclusão.

Figura 48: Espectrograma de EDS pontual da inclusão da Figura 42, apontando a presença de partícula cerâmica (Al, Si) e sulfeto (S). C, Cl e K são contaminações superficiais devido à preparação da superfície.

Figura 49: Sobreposição de difratogramas de Raios X mostrando o deslocamento nos picos da ferrita e pequenas elevações no sinal.

Figura 50: Difratograma localizado de alta resolução da região próxima ao pico (110) da ferrita, na amostra C70.

Figura 51: Curvas de concentração de hidrogênio medidas em relação à profundidade

LISTA DE SIMBOLOS

AWS: American Welding Society

α : Ferrita

γ : Austenita

C: Carbono

CCC: Cúbica de corpo centrado

CFC: Cúbica de face centrada

Cr: Cromo

DRX: Difração de Raios – X

EDS: Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

Fe: Ferro

Fe_3C : Cementita

FPH: fragilização por hidrogênio

H° : átomo neutro de hidrogênio

H^+ : Próton

H_2 : Molécula de hidrogênio

ppm: parte por milhão

Sumário

1	Introdução:	1
2	Revisão bibliográfica:	4
2.1	Efeitos da microestrutura na fragilização por hidrogênio	4
2.1.1	Solubilidade e difusibilidade do hidrogênio no aço	5
2.1.2	O hidrogênio e as espécies microestruturais	10
2.2	Teorias de fragilização por hidrogênio	14
2.2.1	Teoria da pressão	15
2.2.2	Teoria da formação de hidretos	17
2.2.3	Teoria da energia superficial	17
2.2.4	Teoria da decoesão	18
2.2.5	Modelos de interação do hidrogênio com as discordâncias	19
2.3	A fragilização por hidrogênio nos aços em termos gerais	19
3	Materiais e Métodos:	21
3.1	Caracterização dos materiais	21
3.2	Retirada e preparação de amostras	23
3.2.1	Classificação e nomenclatura	23
3.2.2	Seleção e corte	25
3.2.3	Preparação metalográfica	29
3.3	Análises realizadas	30
3.3.1	Análises em microscópio óptico	30
3.3.2	Análises em microscópio eletrônico de varredura	30
3.3.3	Difração de Raios – X	31
4	Resultados:	32
4.1	Micrografias ópticas	32
4.2	Micrografias eletrônicas e análises por EDS	45
4.3	Difração de Raios – X	57
5	Discussão:	59
5.1	Análise crítica das microestruturas observadas em relação ao problema de fragilização por hidrogênio	59
5.2	Correlação entre os resultados obtidos e o histórico de falha do material	62
6	Conclusões:	63
7	Bibliografia	64

1 Introdução:

O Hidrogênio é o primeiro elemento químico da Tabela periódica, constituído estruturalmente de apenas um próton e um elétron, sendo assim o menor e mais leve dentre todos os outros elementos. Caracteriza-se ainda como o mais abundante no Universo, da mesma forma que sua molécula diatômica H_2 , representando, enquanto átomo, mais de 75% da massa total da matéria visível [1].

No planeta Terra, o Hidrogênio é encontrado principalmente na água e perde sua posição como elemento mais encontrado, aparecendo como terceiro em abundância, atrás apenas do oxigênio e do silício [1]. Quando a referência passa a ser a crosta terrestre, o hidrogênio ocupa a nona posição em abundância, podendo ser encontrado sob a forma molecular em emissões vulcânicas, no gás natural e ainda na matéria orgânica, no carvão, apenas para citar alguns [2].

A importância do hidrogênio se estende às questões energéticas, muito discutidas atualmente, parte em decorrência dos problemas ambientais e de sustentabilidade. A preocupação com os impactos ambientais gerados em parte pela poluição excessiva, problema fortemente relacionado à queima de combustíveis fósseis, impulsiona as pesquisas acerca do hidrogênio enquanto fonte limpa e renovável de energia.

Não somente por suas aplicações no campo energético, o hidrogênio recebe atenção especial também no que diz respeito à sua interação com os metais. As primeiras teorias referentes aos efeitos do hidrogênio no ferro e no aço datam de 1873, ano no qual já haviam sido publicados artigos sobre o tema. No entanto, os problemas relacionados à presença do hidrogênio nos metais despertam verdadeiramente o interesse da sociedade científica somente dois anos mais tarde, em 1875, graças ao trabalho de W.H Johnson [3]. Desde então, os danos causados aos metais devido à localização do elemento na rede cristalina são estudados extensamente, notadamente o efeito da fragilização por hidrogênio, fenômeno bastante conhecido no setor metalúrgico, mas ainda não compreendido integralmente.

O hidrogênio, nos aços, pode ser encontrado sob três formas distintas, desconsiderando a eventual formação de hidretos. A Tabela 1 reúne as três formas do hidrogênio encontradas no aço:

Tabela 1: Formas típicas do hidrogênio encontradas nos aços [2]

	Símbolo	Raio (m)
Átomo neutro	H ^o	$2,5 \cdot 10^{-11} - 5,4 \cdot 10^{-11}$
Próton	H ⁺	10^{-14}
Molécula gasosa	H ₂	$7,4 \cdot 10^{-11}$ (ligação H – H)

A facilidade com que o hidrogênio se solubiliza ou se difunde em um material metálico sólido depende de alguns fatores críticos: composição química, microestrutura, estrutura cristalina ou mesmo presença de precipitados [4].

Quando se trata da interação com um metal, o papel do hidrogênio ganha uma importância particular e que precisa ser observada com cautela. Isso porque, devido ao seu pequeno diâmetro e grande mobilidade, o hidrogênio é capaz de se difundir com muita facilidade no estado sólido, através da rede cristalina, o que caracteriza a eventual presença do elemento em solução sólida nos metais. De forma geral, assume-se que essa presença em materiais metálicos é indesejável, visto que caso a concentração de hidrogênio seja suficientemente alta pode levar à fratura do material, como uma consequência das alterações mecânico - metalúrgicas desencadeadas [5].

A contaminação por hidrogênio durante os processos de fabricação de aços ocorre com relativa facilidade, caso os cuidados necessários não sejam devidamente tomados. De fato, o caráter abundante do hidrogênio atua como perigo em potencial, visto que a contaminação de um componente é passível de acontecer sempre que houver disponibilidade do elemento. A umidade é, por estas razões, causa principal de contaminação de componentes pelo hidrogênio.

Como mencionado, a fragilização por hidrogênio (FHP) conduz a alterações importantes nas propriedades mecânicas dos metais, dentre as quais podem ser citadas aquelas que melhor a representam: [6,7]

- O efeito mais perigoso da FHP se dá próximo à temperatura ambiente, visto que ocorre essencialmente na faixa de temperaturas que vai de -100°C a aproximadamente 100°C;
- A fragilização por hidrogênio ocorre sob a ação de tensões trativas e não compressivas;

- c) A presença do hidrogênio pode levar a uma fratura tipicamente frágil;
- d) A ductilidade do aço cai à medida que o teor de hidrogênio aumenta. Por esta razão, observa-se que se o teor de hidrogênio for diferente ao longo do material, a região contendo maior concentração do elemento tende a ser menos dúctil. Ao contrário do que se tende a prever, o material passa a ter a ductilidade da área afetada pela maior quantidade de hidrogênio e não mais a sua ductilidade característica;
- e) A FPH pode conduzir ao fenômeno de fratura retardada, muito perigosa, pois constitui uma fratura frágil prematura e catastrófica no material, resultado de um tempo desconhecido sob carregamento estático, podendo levar dias ou semanas;
- f) A FPH depende fortemente do tratamento termo - mecânico do material e da microestrutura do aço. A presença do elemento não fragiliza o aço caso este não tenha sido tensionado mecanicamente ou termicamente e, por estas razões, a remoção do hidrogênio deve ser realizada antes de qualquer tratamento termo – mecânico no campo ferrítico.

Com base nas teorias vigentes de fragilização por hidrogênio, o presente trabalho tem por objetivo conduzir uma análise crítica da microestrutura de dois componentes metálicos industriais tendo apresentado histórico anterior de falha retardada. Todas as atividades do trabalho foram realizadas no âmbito de uma consultoria técnica e, por estas razões, não podem ser divulgados o nome da empresa nem a aplicação de engenharia dos componentes [8]. Diferente do trabalho realizado em [8], que visou uma análise aprofundada das etapas do processo de fabricação dos componentes industriais e definiu sugestões para a solução dos problemas de falha, o presente projeto estabelece uma discussão focada na análise microestrutural dos materiais, baseada nos elementos teóricos apresentados.

Peças industriais, quando fragilizadas, requerem um estudo minucioso das causas de falha, visto os prejuízos financeiros consequentes e, acima de tudo, as questões de segurança atreladas ao problema. Sendo assim, a partir de uma revisão bibliográfica detalhada acerca do tema da FPH e que apresenta as principais teorias formuladas sobre o assunto, são propostas metodologias de preparação e análise de amostras, provenientes de dois componentes de composições químicas diferentes quanto ao teor de cromo, de forma a investigar as causas de falha dos mesmos. Finalmente, é apresentada uma discussão crítica frente às observações microestruturais e o próprio histórico de falha do material, conhecido previamente, com o objetivo de demonstrar a ocorrência do fenômeno de fragilização por hidrogênio no material estudado.

2 Revisão bibliográfica:

Componentes de engenharia devem ser projetados e fabricados de acordo com as solicitações de serviço, de modo a garantir um comportamento adequado e evitar a ocorrência de falhas. A parte os fatores como os prejuízos financeiros e as consequências nas linhas de produção, as questões de segurança são as mais críticas e inspiram atenção especial, tendo em vista que uma grande diversidade de falhas é passível de se manifestar em peças metálicas. Em se tratando de peças de grande diâmetro, estes problemas são particularmente graves.

Dentre os tipos de falhas manifestados em metais, a fragilização por hidrogênio é talvez um dos mais graves. Muitos fatores justificam a gravidade atribuída ao fenômeno, o primeiro deles é a falta de conhecimento pleno do assunto, dificultando sua previsão. As características frágeis típicas das falhas de FPH são igualmente perigosas, essencialmente no que se refere à falha retardada, catastrófica e sem aviso prévio por parte do material, desencadeada em tensões de serviço ou apenas de armazenagem abaixo daquelas projetadas, como mencionado anteriormente. Nota-se, portanto, que a implementação de procedimentos paliativos frente à ocorrência da FPH é praticamente ineficaz, restando uma atuação preventiva contra a contaminação nos primeiros estágios de fabricação do aço ou durante seu ciclo de vida. Diante destas questões, muitas teorias são formuladas e consideradas até a presente data, no intuito de melhor compreender os mecanismos que induzem a FPH nos metais.

As principais teorias sobre o tema são apresentadas a seguir, acompanhadas de uma discussão detalhada dos efeitos da microestrutura dos aços na fragilização pelo hidrogênio, bem como das fontes usuais de hidrogênio durante os processos de fabricação.

2.1 Efeitos da microestrutura na fragilização por hidrogênio

Em termos comparativos, o tamanho do hidrogênio é significativamente menor do que os átomos metálicos, esteja ele na forma atômica (H^0) ou protônica (H^+). Estas propriedades resultam em uma mobilidade extremamente elevada do elemento através da rede cristalina do metal, caracterizada por um alto coeficiente de difusão. Por estas razões, é comum considerar que os átomos da rede metálica são fixos se

comparados aos átomos de hidrogênio, tamanha a diferença no comportamento móvel dos elementos [4,2].

O deslocamento do hidrogênio (assim como de qualquer outro tipo de elemento químico) através da rede cristalina metálica se dá pela presença de defeitos e interstícios. Como as ligações metálicas são descritas pela formação do que se denomina comumente um “mar de elétrons”, ou seja, um gás eletrônico deslocalizado, assume-se que o hidrogênio se move sob a forma protônica, perdendo seu único elétron para esse gás [5,9]. A título quantitativo, sabe-se que o próton é menor do que o próprio átomo de hidrogênio por um fator de aproximadamente 10^3 , valor que explicita claramente as razões para sua enorme capacidade de se difundir de forma intersticial. Um bom exemplo é dado pelos valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio e do carbono na ferrita, em mesmas condições, como mostrado na Tabela 2. Na austenita, o coeficiente de difusão do hidrogênio costuma ser muito mais baixo, apesar da solubilidade ser maior neste caso [5]:

Tabela 2: Valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio e do carbono a 500°C, através da ferrita (estrutura cúbica de corpo centrado) [10]

Elemento	Coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Hidrogênio	$1,2 \times 10^{-8}$
Carbono	$2,4 \times 10^{-12}$

2.1.1 Solubilidade e difusibilidade do hidrogênio no aço

Como já foi dito, a capacidade que o hidrogênio tem de se movimentar através da rede cristalina depende diretamente da maneira como os átomos se ordenam no espaço. Por sua vez, o tamanho dos interstícios e defeitos depende do tipo de arranjo dos átomos, logo do tipo de estrutura cristalina.

Em se tratando do ferro, os tipos de estrutura cristalina que ele apresenta no estado sólido são a ferrita (CCC – cúbica de corpo centrado) e a austenita (CFC – cúbica de face centrada). A Figura 1 ilustra as posições intersticiais destas duas estruturas, indicando o tamanho dos espaços para cada caso.

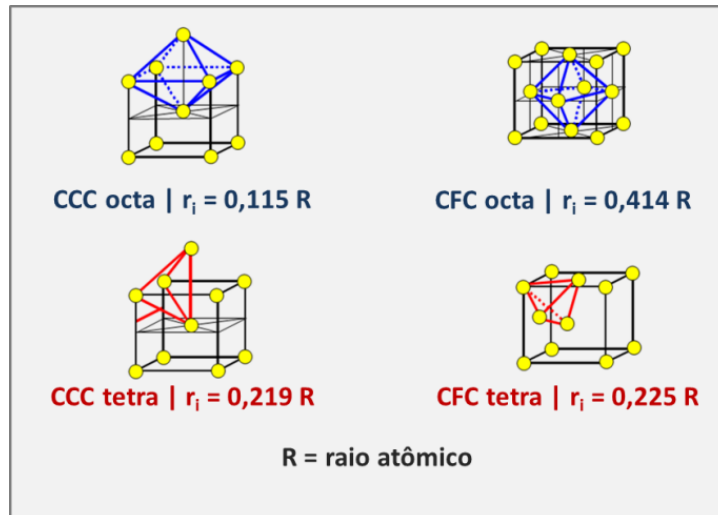


Figura 1: Representação dos espaços intersticiais octaédricos e tetraédricos nas células unitárias das estruturas CCC e CFC [2].

De acordo com os dados apresentados na Figura 1, observa-se que o interstício octaédrico da estrutura CCC está no centro da face entre as duas células unitárias, espaço que comporta uma esfera de apenas 0,014 nm. Por outro lado, fica claro que o interstício octaédrico da estrutura CFC comporta uma esfera de maior tamanho, que pode apresentar um diâmetro de até 0,052 nm, quase quatro vezes mais do que para a ferrita (CCC) [11]. O fato do interstício octaédrico da austenita (CFC) estar no centro da célula unitária explica este aumento do espaço disponível. Estes valores ajudam a compreender as consequências causadas pela presença do hidrogênio na rede cristalina. Uma constatação importante resulta deste fato, visto que, se o raio do hidrogênio é da ordem de 1 Å ou 0,1 nm, sua presença acaba gerando um tensionamento elástico na rede, em quaisquer que sejam os casos ilustrados na Figura 1.

Em termos de solubilidade do hidrogênio, esta é mais elevada na austenita, já que a estrutura CFC consegue comportar átomos maiores em seus interstícios octaédricos, resultando em um menor tensionamento elástico se comparado à estrutura CCC da ferrita. Esta é, portanto, a razão que explica a maior solubilidade do hidrogênio na austenita. A Figura 2 mostra o gráfico da solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, para uma pressão de 1 atm.

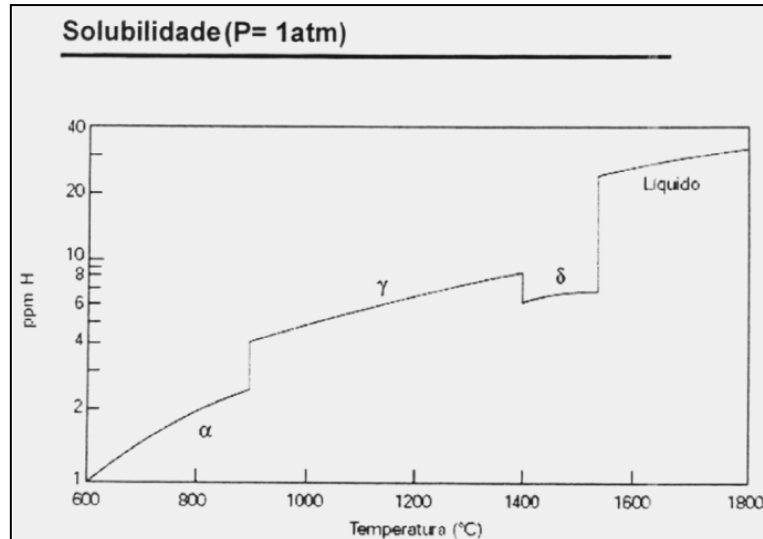


Figura 2: Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura, com as fases indicadas [12]

O gráfico demonstra o efeito da estrutura cristalina na solubilidade do hidrogênio no ferro. De forma geral, observa-se que a solubilidade aumenta com a temperatura, o que é esperado devido ao aumento da agitação térmica dos átomos. O que se destaca, ainda, são os saltos nos valores de solubilidade, acompanhados tanto por aumentos quanto por decréscimos abruptos, que acontecem sempre que há transformação de fases: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ ou $\delta \rightarrow$ líquido. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ desencadeia um aumento no valor da solubilidade do hidrogênio, o que pode facilmente ser entendido, já que a austenita dispõe de espaços intersticiais maiores, podendo acomodar os átomos com mais facilidade. Por outro lado, a transformação $\gamma \rightarrow \delta$ implica em uma queda da solubilidade do hidrogênio, associada ao retorno da estrutura à forma ferrítica cujos espaços intersticiais são menores. Neste último caso, há uma dificuldade grande de acomodação do átomo de hidrogênio na rede cristalina do metal, mesmo em temperaturas elevadas.

O que se viu até então pode ser resumido em duas constatações essenciais, que em primeira instância podem gerar contradições:

- a) A solubilidade do hidrogênio é maior na austenita, de estrutura CFC;
- b) A difusibilidade do hidrogênio é maior na ferrita, de estrutura CCC.

O que se pode levar a crer é que o hidrogênio tenha uma tendência a mover-se com mais facilidade através de estruturas onde o espaço disponível é maior, como é o caso

da estrutura CFC, apresentando assim uma difusibilidade mais elevada. No entanto, o que se observa é uma difusibilidade mais acentuada na estrutura CCC, cujos espaços são menores. A explicação a esta aparente contradição pode ser dada pelo grau de empacotamento das duas estruturas cristalinas. Sabe-se que a estrutura CCC (grau de empacotamento $\approx 0,68$) é menos compacta que a CFC (grau de empacotamento $\approx 0,74$) [11] e conseqüentemente “mais aberta”, o que faz com que o hidrogênio consiga se deslocar de maneira mais ágil neste caso. O que se pode concluir é que a barreira energética entre as posições intersticiais é menos efetiva na ferrita CCC, graças ao maior espaçamento entre os átomos, o que garante uma grande mobilidade do hidrogênio. Quantitativamente, define-se a permeabilidade do hidrogênio, como resultado do produto da solubilidade pela difusibilidade, parâmetro este determinado empiricamente [5]. A Figura 3 mostra a variação dos três parâmetros (difusibilidade, solubilidade e permeabilidade) para o ferro, em função da temperatura.

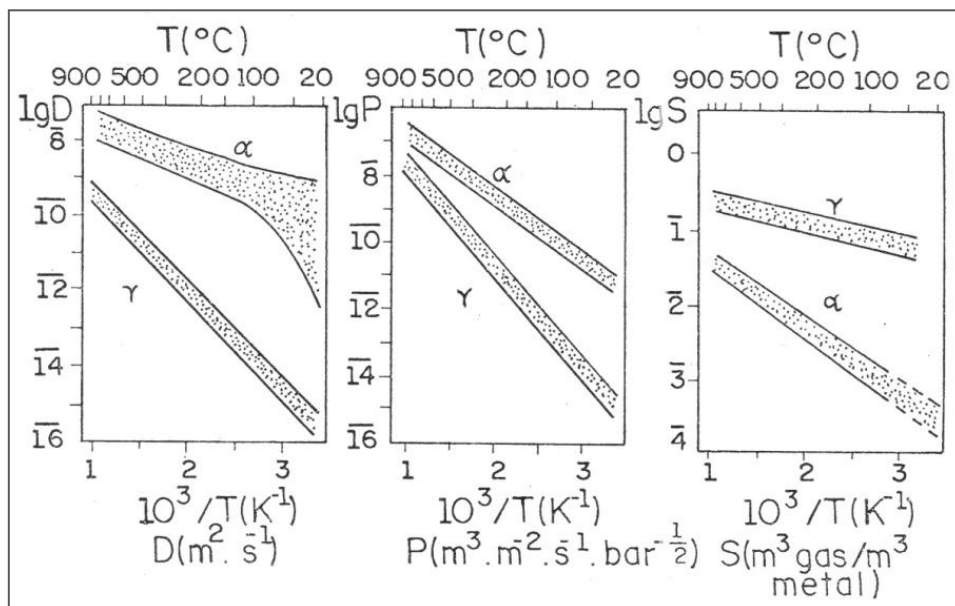


Figura 3: Gráficos de Difusibilidade (D), Permeabilidade (P) e Solubilidade (S) em respeito à temperatura [5]

Uma análise mais detalhada das informações obtidas a partir dos gráficos da Figura 3 resulta em algumas observações relevantes, descritas a seguir:

a) Difusibilidade:

O gráfico da difusibilidade demonstra que a difusão do hidrogênio na ferrita é claramente superior do que a observada para a austenita. Essa constatação é válida para qualquer temperatura até 900°C. As diferenças nos valores de difusibilidade para as duas estruturas são bastante significativas: o valor da difusibilidade do hidrogênio na ferrita, a uma temperatura de 680°C, é atingido na austenita somente em uma temperatura de 1174°C, muito mais elevada.

b) Solubilidade:

O gráfico de solubilidade confirma o que foi apresentado anteriormente: é maior na austenita do que na ferrita, consequência de um maior espaçamento intersticial.

c) Permeabilidade:

A permeabilidade do hidrogênio na ferrita é superior à da austenita, de forma global, para todas as temperaturas mostradas no gráfico. Visto que a permeabilidade é definida como o produto da solubilidade com a difusibilidade e que a última é algumas ordens de grandeza superior à da austenita (como discutido acima, no item a), o valor da permeabilidade tende então a seguir a tendência mencionada.

Com base nas observações feitas a partir dos gráficos da Figura 3, pode-se afirmar que a ferrita apresenta melhores propriedades no que diz respeito à perda do hidrogênio contido para o ambiente, se comparada à austenita. A afirmação se deve à combinação de uma alta difusibilidade e de uma baixa solubilidade de hidrogênio na estrutura CCC, o que promove sua saída facilitada do material. A grande mobilidade do hidrogênio não somente favorece a sua eventual saída para o meio externo, mas induz igualmente uma redistribuição do elemento na microestrutura do aço, fato que resulta das consequências associadas ao tensionamento da rede cristalina. Estes fatores são de grande relevância para aços contaminados por hidrogênio e que precisam ser degaseificados: torna-se então mais conveniente manter um aço aquecido em temperaturas próximas ao campo ferrítico (entre 600°C e 700°C) do que próximas ao campo austenítico. A alta solubilidade do hidrogênio na austenita dificulta sua saída, pois favorece sua acomodação na rede cristalina e não um deslocamento eficiente por entre seus interstícios [5].

A Figura 2 mostra que a fase líquida é a que apresenta maior solubilidade de hidrogênio, justamente pelas características de fase amorfa, com maior espaçamento

atômico. Ainda, a alta temperatura promove maiores taxas de difusão, que podem ser ampliadas pela convecção. Diante de fatores como estes, fica claro que a fase líquida tem uma grande susceptibilidade para absorver o hidrogênio proveniente do meio externo. De fato, mesmo a umidade do ar pode constituir um perigo em potencial na contaminação do aço por hidrogênio, visto que, nas temperaturas em que o material é fundido, a molécula de água pode sofrer uma cisão, permitindo a entrada de hidrogênio [13]. O que acontece em seguida, com a solidificação do aço, é um “aprisionamento” do hidrogênio absorvido, podendo ele estar em solução sólida ou ligado fisicamente a interfaces [5]. Se as ligações do hidrogênio com as interfaces forem fracas, eventualmente é possível que ele seja eliminado para o meio externo, dada sua significativa capacidade de mover-se pela estrutura do material. No entanto, como a desgaseificação é conseguida por um mecanismo difusional, é portanto fortemente dependente do tempo, o que pode representar um grande problema em peças de grande diâmetro [5,11]. Frequentemente, o tempo necessário para a completa eliminação do hidrogênio em peças de grandes proporções é superior ao tempo de processamento do próprio material. Uma contaminação importante de hidrogênio na fase líquida resulta em uma estrutura supersaturada na fase sólida, o que pode gerar posteriormente, no resfriamento abaixo de temperaturas próximas a 400°C, a formação de trincas e defeitos. Esta é uma situação perigosa para o material, essencialmente nos casos onde o hidrogênio se encontra em concentrações críticas e quando não há retirada desse hidrogênio, visto que pode ocorrer a propagação lenta de trincas assistidas pelo hidrogênio e que levam à fratura do material.

2.1.2 O hidrogênio e as espécies microestruturais

A interação do hidrogênio com a rede cristalina não é a mesma para todos os pontos desta. O que se observa é uma variação da energia potencial, que tende a ser menor nos interstícios e maior nas regiões intermediárias, por onde o elemento deve passar para alcançar uma nova posição intersticial. Essa energia potencial pode, ainda, sofrer variações devido à presença de outros tipos de espécies microestruturais, dentre as quais podem ser citadas [2]:

- Lacunas;
- Discordâncias;
- Partículas de segundas fases;
- Elementos em solução sólida;

- Defeitos cristalinos;
- Contornos de grão.

Todos estes elementos contribuem, de forma geral, para abaixar a energia potencial da região onde se localizam, comparativamente à energia potencial de um interstício regular da rede. Sendo assim, a principal consequência é uma predisposição do hidrogênio a ligar-se mais fortemente nestes locais. A Figura 4 mostra uma representação esquemática da variação da energia potencial do hidrogênio ao longo da rede cristalina:

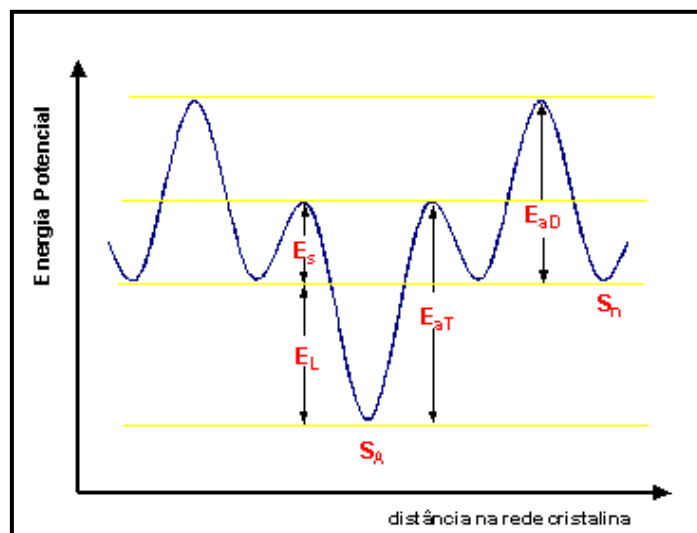


Figura 4: Representação esquemática da energia potencial para um átomo de hidrogênio na rede cristalina. Sendo: S_n sítio normal da rede cristalina, S_A sítio aprisionador, E_{ad} energia de ativação para difusão do H na rede, E_s energia do ponto de sela, E_L energia de ligação do ponto aprisionador e E_{aT} energia de ativação do sítio aprisionador [2].

Cada tipo de espécie microestrutural resulta em um diferente poço de potencial, que atrai o hidrogênio e o mantém preso, como mostra a Tabela 3. Estes defeitos que aprisionam o hidrogênio são comumente denominados de “armadilhas” e a cada um deles está associada uma energia de ligação específica [5]:

Tabela 3: Energia de ligação do hidrogênio com diferentes armadilhas que podem estar presentes em aços [5]

Hidrogênio-Armadilha		Energia de Ligação (KJ/mol)
H-Sítio Intersticial		7,7
H-Átomos em Solução sólida		
	C	3,3
	H	4,2
	Ni	7,7
	Mn	8,7
	Ni	>12,5
	V	15,4
	Nb	15,4
	Ti	26,0
	O	68,5
	Ta	94,6
H-contorno de grãos		29-59
H-Junção tripla de grãos		>77
H-Discordâncias		
	Espiral	20-30
	Mista	58,6
H-Interface de compostos		
	AlN	48-65
	Fe ₃ C	84,0
	TiC	94,6
H-H ₂ (numa cavidade)		28,6
H-Superfície Livre		70,7

Os valores apresentados na Tabela 3 são aqueles encontrados na literatura e podem ser classificados de acordo com a sua intensidade: assume-se que uma armadilha é “forte” quando está acima de 30 kJ/mol, aproximadamente. Assim, as armadilhas se dividem em duas categorias:

- Armadilhas fracas ou reversíveis: elementos microestruturais que capturam e cedem o hidrogênio à rede cristalina;
- Armadilhas fortes ou irreversíveis: elementos microestruturais que capturam o hidrogênio e não o cedem à rede cristalina.

No entanto, a definição de armadilha fraca ou forte não é absoluta, visto que a capacidade de aprisionamento do hidrogênio por parte dos defeitos na rede depende também da temperatura. Quando se considera a temperatura e logo a energia associada à vibração térmica dos átomos da rede, o comportamento das armadilhas pode sofrer alterações. Isso acontece principalmente em altas temperaturas, já que a

energia de vibração térmica é significativa, favorecendo a liberação de hidrogênio das armadilhas. Nestes casos, armadilhas ditas fortes podem passar a ser consideradas fracas [5].

As armadilhas irreversíveis constituem as armadilhas mais seguras para o metal. Nos casos onde o hidrogênio permanece aprisionado, sem possibilidade de difundir-se pela rede cristalina do material, não costuma haver fragilização devido à presença do elemento. De fato, quando o hidrogênio fica preso em determinado defeito, ligado a ele devido a uma alta energia de ligação, ele passa a não estar disponível para deslocar-se pelos interstícios da rede, o que se traduz em uma diminuição da concentração de hidrogênio potencialmente fragilizante. É preciso ressaltar, no entanto, que o aquecimento do material a temperaturas mais elevadas pode causar um efeito reverso, tornando a armadilha antes irreversível em uma armadilha reversível, que disponibiliza o hidrogênio para difusão nos espaços microestruturais [5]. De forma geral, considera-se que uma concentração de até 2ppm [2] de hidrogênio é segura em aços.

No que diz respeito às armadilhas reversíveis, elas atuam como fonte de hidrogênio fragilizante, tanto em altas como em mais baixas temperaturas. Isso pode ser afirmado devido aos baixos valores das energias de ligação entre o hidrogênio e este tipo de armadilha. Armadilhas fracas representam um grande perigo ao material, pois existe um equilíbrio dinâmico nas suas proximidades, o que faz com que o hidrogênio se depreenda da armadilha à medida que ocorre a difusão de outros átomos do componente para longe do defeito, passando a estar disponíveis na região de seu entorno [5].

Discordâncias representam igualmente armadilhas para o hidrogênio. Quando ocorre uma deformação plástica no material, há conseqüentemente movimentação de discordâncias e um carreamento do hidrogênio através da rede cristalina, o que pode resultar em um armazenamento de hidrogênio em locais diversos; dentre eles destacam-se os mais perigosos quanto à FPH: pontas de trincas ou microtrincas. Para o caso no qual uma discordância passa por uma armadilha irreversível, a situação é diferente, já que o hidrogênio é capturado e não pode mais difundir-se para outros locais. Entretanto, é preciso considerar as situações específicas onde estas armadilhas irreversíveis estão saturadas de hidrogênio, passando a não capturar os átomos e a atuar como armadilhas reversíveis. A Figura 5 mostra o mecanismo de transporte de hidrogênio pela passagem de discordâncias.

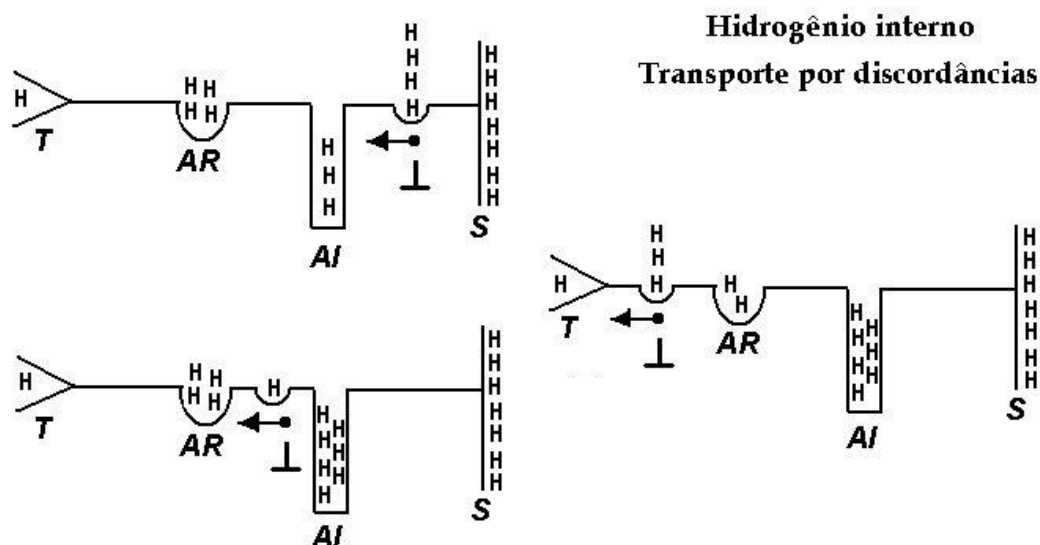


Figura 5: Transporte por discordâncias em ambiente de material pré-carregado com hidrogênio, ou seja, atmosfera de hidrogênio interno [2]. \perp (com a seta em cima) representa as discordâncias móveis; “AI” são as armadilhas irreversíveis; “AR” são as armadilhas reversíveis e “T” é uma trinca do material.

A determinação do teor de hidrogênio capaz de colocar o material em risco de fragilização é uma tarefa bastante complexa. Não é possível prever com precisão como as armadilhas se distribuem no material, já que pode ocorrer segregação de elementos de liga, precipitados ou mesmo de defeitos diversos, ocasionando uma distribuição heterogênea do hidrogênio. Assim, uma concentração de 2ppm pode não traduzir um valor seguro, pois há sempre a possibilidade de todo este teor estar concentrado em determinadas regiões do material, o que aumenta significativamente os riscos de fragilização.

2.2 Teorias de fragilização por hidrogênio

Mesmo diante dos enormes avanços observados no campo da ciência dos materiais, nenhuma teoria referente à fragilização por hidrogênio é plenamente aceita e compreendida. No entanto, algumas teorias são comumente utilizadas como referência, como uma forma de melhor entender os mecanismos envolvidos no processo de FPH.

Os estudos realizados sobre o tema podem ser divididos em duas categorias, que aparecem bem definidas quando se estuda o grupo de teorias formuladas. A Figura 6 resume a maneira como é considerada essa classificação:

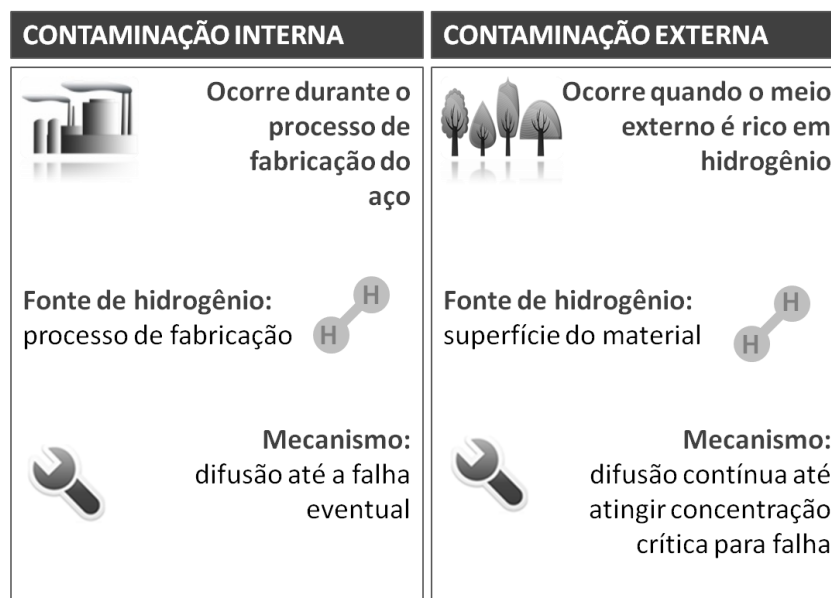


Figura 6: Classificação das frentes de estudo de teorias de fragilização por hidrogênio

É importante ressaltar que a forma mais recorrente de contaminação de aços por hidrogênio é devido à presença do elemento no meio externo e não por meio de processos de fabricação do material. Neste caso, o hidrogênio disponível no ambiente entra em contato com a superfície do metal, tornando-a fonte de contaminação, uma vez que o hidrogênio adsorvido difunde continuamente para dentro da estrutura do aço. Porém, neste trabalho o foco é a contaminação interna por hidrogênio em peças de grande diâmetro, em que devido principalmente ao seu tamanho, o tempo de processamento à quente dos componentes não é suficiente para a eliminação do hidrogênio absorvido em estágios anteriores do seu processo de fabricação.

2.2.1 Teoria da pressão

A teoria da pressão é talvez a mais popular dentre as teorias formuladas acerca da questão do fenômeno de fragilização por hidrogênio em aços. O estudo é fruto de um dos trabalhos mais clássicos e mais citados na literatura sobre FPH (publicado em 1941), cujos autores são Zapffe e Sims [14].

A idéia principal por trás da teoria proposta é a de que o hidrogênio, presente em solução sólida nos metais, tende a migrar para locais onde existem cavidades ou vazios, passando para a forma molecular (H_2). A formação do gás que se acumula nas cavidades gera então uma tensão local devido à expansão, agindo no sentido de abrir a ponta da trinca, além de se somar a qualquer outra tensão e conduzir a uma condição onde a trinca se propaga. Como o aumento da quantidade de gás formado depende da chegada do hidrogênio em um vazio por difusão, o crescimento da trinca nestes casos é dado de maneira gradual, assim como em muitas outras situações onde ocorre a FPH [5].

No ano de 1951, começam a aparecer algumas variações da teoria da pressão. Bastien e Azou introduzem a participação das discordâncias no processo de FPH [15]. Os autores sugerem na ocasião que o hidrogênio se acumula preferencialmente em regiões próximas às discordâncias, as quais, ao se movimentarem, “descarregam” este hidrogênio nas cavidades criadas pela deformação plástica subsequente. O acúmulo de hidrogênio nestas regiões induz, por sua vez, a combinação dos átomos em gás H_2 , gerando tensões que culminam em fragilização do material. O fato de que o hidrogênio não pode migrar junto com as discordâncias em temperaturas baixas ou em elevadas taxas de deformação poderia explicar a inexistência de falha nestas condições [5].

Stroh, em 1960, discute um modelo de nucleação de trinca devido à presença do hidrogênio. Os estudos propõem que a formação de vazios na rede é resultado de um coalescimento de algumas discordâncias que somam um vetor de burgers da ordem de 3 a 5 diâmetros atômicos. Como o hidrogênio é atraído por campos de tensão trativa, e consequentemente discordâncias, é natural que haja uma concentração elevada desse elemento em solução sólida, que pode se acumular no vazio formado e se combinar formando hidrogênio molecular. A formação do gás leva a uma grande pressão interna, podendo ocasionar a iniciação de uma trinca no local. [16] A principal limitação da teoria da pressão é que ela não pode ser aplicada em situações onde a trinca é superficial. Isso se deve ao fato de que, nestes casos especificamente, não há um acúmulo de gás (H_2) quando este se forma e, portanto, não há pressão local. Mesmo assim, até os dias atuais, esta teoria ainda é aplicada na explicação de casos observados de fragilização por hidrogênio em aços.

2.2.2 Teoria da formação de hidretos

Um dos primeiros conceitos apresentados sobre a fragilização de aços por hidrogênio baseou-se na hipótese de formação de hidretos no material. Em 1875, Johnson desenvolve um primeiro estudo propondo a ocorrência de formação de hidretos em materiais contaminados pelo elemento químico [3].

No entanto, a simples presença de hidretos no aço não explica o que se observa na prática, durante o processo de FPH. Diante disso, alguns estudos surgiram, ampliando o estudo inicial de Johnson. As novas hipóteses passam a defender que a formação de hidretos (tipicamente de baixa tenacidade) próximos a uma ponta de trinca pré-existente induziria a sua propagação, já que estes hidretos são suscetíveis de trincar facilmente. A fratura catastrófica do material como resultado de um processo de FPH se daria por repetição do processo descrito de abertura da trinca pela formação de hidretos de baixa tenacidade. Outro ponto importante é o fato de que o estado triaxial de tensões localizado próximo à ponta da trinca seria um elemento estabilizador dos hidretos no aço [5]. De fato, o mecanismo fragilizante sugerido pela teoria da formação de hidretos foi observado em ligas onde os hidretos são estáveis, tipicamente ligas não ferrosas, como as de nióbio por exemplo [17]. Em se tratando do ferro, a teoria perde força, pois não são conhecidos hidretos estáveis nas condições explicitadas de concentração de tensão na ponta da trinca, nem mesmo em ligas contendo elementos como nióbio, titânio ou outros [5,18].

2.2.3 Teoria da energia superficial

Petch e Stables sugerem um mecanismo para explicar a fragilização de aços devido à contaminação por hidrogênio, com base na queda de energia superficial [19]. Os autores afirmam que a queda de resistência do material se deve à adsorção de hidrogênio (gasoso) nas faces da trinca, o que levaria a uma maior susceptibilidade de falha por clivagem ou fratura transgranular devido a menor energia necessária para a formação de uma nova superfície [5]. A propagação da trinca acontece, segundo os princípios da teoria de energia superficial, quando há a difusão de uma quantidade adicional de hidrogênio para a região inicialmente afetada, explicando assim os casos frequentes de FPH onde a falha é retardada.

Duas grandes questões ressaltam da teoria de Petch e Stables, no entanto. O maior deles é que, novamente, os mecanismos de iniciação da trinca não são explicados. Outro ponto relevante é que ela não explica porque apenas o hidrogênio age como elemento fragilizante, já que outros elementos mais facilmente adsorvidos pela superfície dos aços (como o oxigênio) não induzem um processo semelhante.

2.2.4 Teoria da decoesão

A teoria da decoesão, formulada por Troiano [20], aborda aspectos diferentes daqueles apresentados pelas outras teorias. O que Troiano apresenta, pela primeira vez, não é mais uma idéia de que a FPH acontece pela presença do gás H_2 , mas sim devido à própria interação do hidrogênio atômico com a rede cristalina.

De forma mais específica, a teoria sugere que o hidrogênio dissolvido no aço doa seu único elétron, preenchendo o orbital 3d incompleto do ferro. Desta forma, o que ocorre como consequência é um maior afastamento dos átomos vizinhos, resultado de uma maior força de repulsão entre eles. A rede cristalina, por sua vez, perde em termos de energia de coesão, visto que a distância entre átomos é maior [5,20]. Como mencionado anteriormente, o hidrogênio tende a ser atraído pelas pontas de trinca, onde a tensão é trativa, acumulando-se nessas regiões. Assim, a crescente quantidade de hidrogênio localizado traduz-se em uma queda na energia de ligação entre os átomos de ferro na região, o que finalmente leva a um crescimento da trinca para tensões abaixo das esperadas. Novamente, a propagação da trinca em questão se dá por contínua difusão do hidrogênio para estes locais, perpetuando o mecanismo [5,13].

Como no caso dos outros estudos discutidos acerca do tema, algumas revisões precisaram ser feitas na teoria da decoesão. Mais recentemente, com o uso das ferramentas de simulação, mostrou-se que o orbital 3d do ferro não é aquele envolvido nas interações atômicas Fe-H: o orbital 4s é o que dita estas interações. Por outro lado, confirmou-se que a energia de coesão entre átomos de ferro é reduzida significativamente, em cerca de 30% [21,22]. Finalmente, outra ideia de grande importância discutida pela teoria da decoesão é a de que o hidrogênio se desloca na rede cristalina sob a forma protônica (H^+) [5], perdendo seu único elétron para a nuvem metálica, como foi dito. O elétron perdido é posteriormente recuperado, quando o próton atinge uma posição estável dentro da rede cristalina. Esta é uma boa explicação para a grande mobilidade do elemento na estrutura do aço em uma ampla

faixa de temperaturas (o próton é cerca de 10^3 vezes menor que o átomo de hidrogênio), fato que não é frequentemente observado para outros tipos de elementos.

2.2.5 Modelos de interação do hidrogênio com as discordâncias

Os pesquisadores costumam separar seus estudos em duas vertentes distintas quando analisam a interação do hidrogênio com as discordâncias [23,24]:

- a) Modelos que sugerem que o hidrogênio dificulta a passagem de discordâncias;
- b) Modelos que sugerem que o hidrogênio facilita a passagem de discordâncias.

Kazinczy e Chaudron [23] fazem parte do grupo de estudiosos que defendem o primeiro modelo, sugerindo que o hidrogênio impõe obstáculos à passagem das discordâncias. Segundo estes pesquisadores, o hidrogênio dissolvido na rede cristalina tornaria difícil o deslizamento plástico, o que levaria conseqüentemente à fragilização do material. A ideia principal desta linha de raciocínio é a de que o hidrogênio tende a se concentrar ao longo das discordâncias, formando atmosferas de Cottrell.

O segundo modelo sugere que o hidrogênio facilita a movimentação das discordâncias, aumentando localmente a plasticidade [24]. A explicação se baseia no fato de que o hidrogênio, localizado próximo às discordâncias, cede seu elétron para a rede, reforçando o caráter metálico e reduzindo a força de interação da rede e facilitando o seu movimento. Além disso, o próton por ser muito pequeno não é uma barreira eficiente à movimentação de discordâncias. Com isso, localmente o material atingiria com facilidade o limite de escoamento, enquanto que macroscopicamente a deformação seria muito pequena, apresentando comportamento frágil em uma curva de tensão-deformação [8,24].

2.3 A fragilização por hidrogênio nos aços em termos gerais

As teorias que explicam os mecanismos da fragilização por hidrogênio são muitas vezes insuficientes, na medida em que não conseguem explicar todos os fenômenos envolvidos. Assim, muitas teorias são atualmente combinadas, considerando aspectos de cada uma delas simultaneamente.

Algumas revisões foram realizadas desde a criação das teorias. Um exemplo é a comprovação [10] de que o hidrogênio se difunde no material na forma protônica (H^+) e não atômica, como havia proposto Troiano [20].

O fato de que o hidrogênio atinge uma concentração crítica para então desencadear os processos fragilizantes é um fator bem aceito [2]. O mecanismo de propagação de trinca pode ser explicado atualmente pelo comportamento preferencial do hidrogênio em se localizar nas regiões de tensão triaxial, ou seja, na ponta da trinca. O avanço da trinca até a falha completa do material se dá de forma gradual, dependendo sempre do fator difusional. A Figura 7 indica esquematicamente este mecanismo de propagação de trinca assistida pelo hidrogênio.

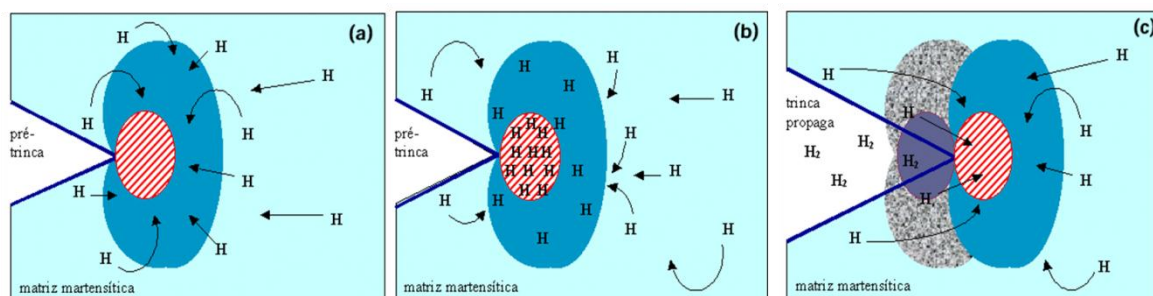


Figura 7: Representação esquemática da concentração de hidrogênio à frente da trinca e propagação da mesma [25].

Como visto para todas as teorias, a microestrutura do aço é importante na determinação das causas de falha pelo hidrogênio, influenciando fortemente no processo. Em termos de microestrutura típica dos aços, sabe-se que a cementita, se formada por distribuição fina de precipitados, tem solubilidade de hidrogênio cerca de 37 vezes maior que a perlita [26], por exemplo. Os tipos de precipitados, formato dos mesmos e tipo de distribuição são parâmetros igualmente decisivos na determinação dos mecanismos de FPH do metal.

Em se tratando das possíveis fontes de contaminação dos aços, a umidade se destaca como a principal delas. O contato do metal líquido com o próprio ar conduz à contaminação por hidrogênio, se não houver controle adequado: a molécula de água dissociada é a causa da entrada do elemento no material. Isto pode ocorrer durante o transporte do metal em estado líquido entre unidades de uma planta integrada,

durante a fusão ou processamento do metal fundido sem devido isolamento, pelo contato com superfícies sem o devido pré-aquecimento (adições ao banho fundido ou paredes de refratários por onde o líquido passa), no despejo da panela, entre outros.

A determinação das causas de falha por fragilização por hidrogênio exige, portanto, um estudo completo das características do metal, desde o conhecimento de determinados parâmetros de seu processo de fabricação, como tratamentos térmicos, até a análise detalhada de sua microestrutura.

3 Materiais e Métodos:

3.1 Caracterização dos materiais

Os materiais analisados no presente trabalho correspondem a amostras de componentes tendo apresentado histórico anterior de falha. São comparados, portanto, dois materiais distintos, de composição química similar e que diferem principalmente no teor nominal de cromo presente na liga. A Tabela 4 indica as faixas de concentração dos diferentes tipos de elementos químicos constituintes dos aços analisados, de acordo com a empresa fabricante. Para facilitar a compreensão, denomina-se Componente T aquele que contém uma porcentagem de cromo de 3% e Componente C o segundo material, com porcentagem maior de cromo, igual a 5%.

Tabela 4: Composição química dos materiais analisados, de acordo com informações fornecidas pela empresa fabricante
(Componente T e Componente C)

Componente T (3% Cr)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	W	Al	Cu	P	S
Mínima	0,42	0,2	0,63	2,7	Máx	0,83	0,085	-	Máx	Máx	Máx	0,01
Máxima	0,46	0,35	0,78	3	0,4	0,98	0,1	-	0,01	0,25	0,012	0,018
Desejada	0,44	0,25	0,70	2,85	≤0,4	0,90	0,09	-	≤0,01	≤0,25	≤0,012	0,014

Componente C (5% Cr)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	W	Al	Cu	P	S
Mínima	0,43	0,25	0,40	4,8	Máx	1,25	0,28	-	Máx	Máx	Máx	Máx
Máxima	0,47	0,35	0,50	5,2	0,4	1,35	0,32	-	0,01	0,25	0,01	0,01
Desejada	0,45	0,30	0,45	5,0	≤0,4	1,30	0,30	-	≤0,01	≤0,25	≤0,01	≤0,01

Os históricos de falha dos componentes T e C são conhecidos: ambos sofreram falha catastrófica em condição de estocagem no pátio, sem, portanto, terem sofrido nenhum tipo de solicitação mecânica prévia. Sabe-se ainda que em um caso, um Componente C, contendo 5% de Cr, apresentou trincas internas durante inspeção por ultrassom ainda na usina e antes de sofrer fratura no pátio, sendo na sequência estocado para descarte posterior. Referente ao Componente T, contendo 3% de Cr, em alguns casos este sofreu falha inesperada e catastrófica igualmente em condição de repouso, sem, contudo, ter sido reprovado em inspeções de controle de qualidade. Comparativamente, foi relatado que o componente T apresenta uma quantidade mais elevada de casos de falha do que o componente C.

No intuito de compreender e interpretar a microestrutura dos materiais foi necessário conhecer a rotina de tratamentos térmicos realizados. Ambos os componentes sofreram, na fase final do processo de fabricação e após resfriamento até a temperatura ambiente, processos de têmpera superficial e revenimento.

As amostras analisadas, dois blocos provenientes cada um dos componentes (T e C), correspondem ao raio do componente. Os blocos foram retirados próximos à região de fratura, de modo que as análises posteriores pudessem refletir de maneira representativa as causas de falha dos componentes. A Figura 8 ilustra a maneira como foram retirados os blocos de amostra, a partir de cada componente de falhado.

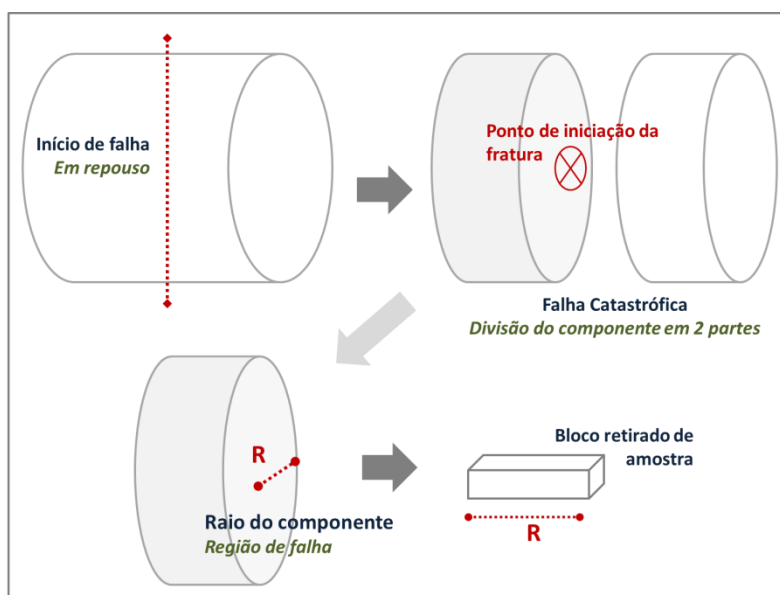


Figura 8: Metodologia e região de retirada do bloco de amostra a partir do componente. A metodologia é a mesma para os dois tipos de componente (T e C).

Os métodos de retirada e preparação de amostras para os diferentes ensaios realizados, com o objetivo de determinar as causas de falha do componente, são apresentados e detalhados a seguir.

3.2 Retirada e preparação de amostras

3.2.1 Classificação e nomenclatura

A metodologia de retirada de amostras, que seguiu a extração dos blocos correspondentes aos raios dos componentes falhados (mostrada na Figura 8), teve por objetivo fornecer um conjunto representativo de amostras para análise.

As amostras preparadas foram divididas em dois grandes conjuntos, correspondentes a cada um dos componentes T e C, com concentrações respectivas de 3 % e 5 % de Cr:

- 1) Conjunto T: amostras retiradas a partir do bloco extraído do componente, medindo 490 mm, distância correspondente ao raio do componente T;
- 2) Conjunto C: amostras retiradas a partir do bloco extraído do componente, medindo 700 mm, distância correspondente ao raio do componente C.

A nomenclatura atribuída às amostras baseou-se na própria classificação determinada pelos conjuntos estabelecidos, associando-se a letra “T” às amostras provenientes do componente T (3 % Cr) e a letra “C” às amostras provenientes do segundo componente, C (5 % Cr). Uma numeração subsequente foi adotada para diferenciá-las e caracterizar a posição (dada em mm) de cada amostra na direção radial, a partir da superfície do bloco recebido. A Figura 9 indica esquematicamente a lógica de nomenclatura das amostras, para cada um dos componentes.

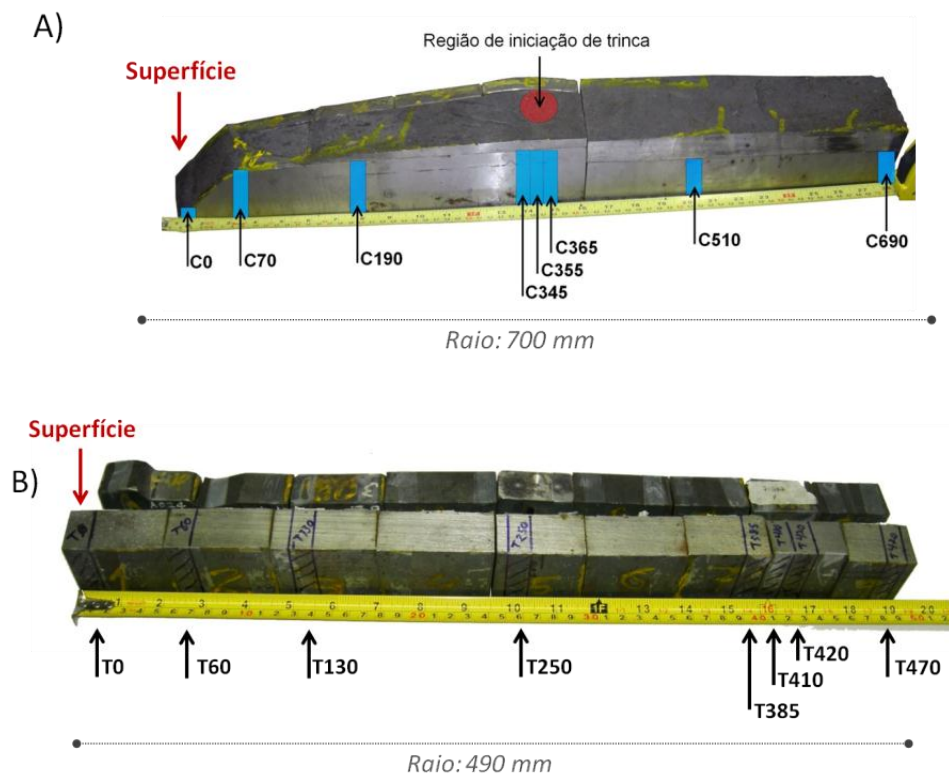


Figura 9: Esquema de nomenclatura das amostras, a partir dos blocos retirados dos componentes. A) Componente C e B) Componente T [8]

A Tabela 5 reúne todos os pontos onde foram feitas amostragens, indicando a profundidade a partir da superfície dos componentes:

Tabela 5: Nomenclatura e profundidades das amostras retiradas de cada componente
(Total de amostras preparadas para análise: 18).

Componente C (5%Cr)	C0 Superfície	C70 70 mm	C190 190 mm	C345 345 mm	C355 355 mm	C365 365 mm	C510 510 mm	C690 690 mm
Componente T (3%)	T0 Superfície	T60 60 mm	T130 130 mm	T250 250 mm	T385 385 mm	T405 405 mm	T430 430 mm	T470 470 mm

3.2.2 Seleção e corte

A obtenção do conjunto final de amostras seguiu cuidadosos critérios de seleção. A escolha dos pontos onde foram realizados os cortes, indicados na Tabela 5, resultou do estabelecimento de alguns requisitos, considerados essenciais:

- Representatividade do conjunto de amostras selecionado;
- Seleção de amostras ao longo de todo o bloco (correspondente ao raio) extraído do componente;
- Seleção de uma quantidade maior de amostras próximo ao ponto de iniciação de trinca;
- Descarte de regiões que possam ter sido afetadas pelo corte, no momento da extração do bloco, culminando em eventuais perdas locais de hidrogênio;
- Preservação da superfície/morfologia de fratura, quando existente.

De acordo com os requisitos listados, optou-se por realizar uma sequência de cortes constituída de 3 fases, apresentadas a seguir:

1) Fase 1:

Para cada distância selecionada ao longo do bloco de componente, foram cortadas barras de seção transversal de aproximadamente 12 x 12 mm e altura de 40 mm. A Figura 10 esquematiza os cortes feitos na fase 1;

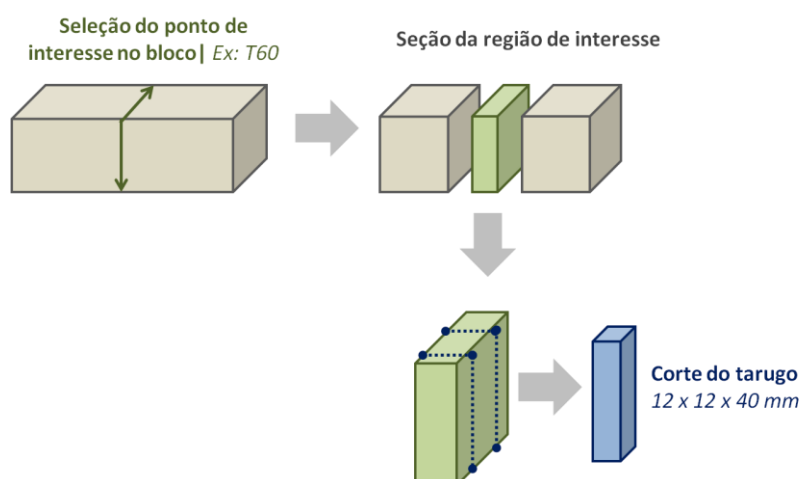


Figura 10: Esquema representativo da sequência de cortes realizada na fase 1.



Figura 11: Obtenção das barras a partir do tarugo cortado para o componente C [8].

2) Fase 2:

Nesta etapa, optou-se por remover 10 mm, a contar da superfície ao centro de cada barra, a fim de eliminar uma região que eventualmente tivesse sido afetada por qualquer tipo de aquecimento no momento da retirada dos blocos, diretamente dos componentes danificados. A Figura 12 é um esquema da metodologia de corte da fase 2;

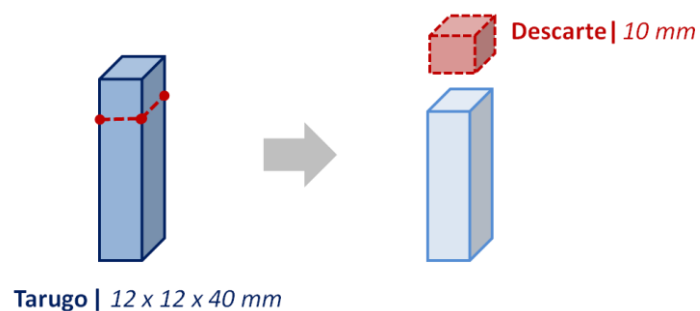


Figura 12: Esquema representativo da sequência de cortes realizada na fase 2.

3) Fase 3:

A etapa final de corte consistiu em preparação de pequenas placas metálicas quadradas e de espessura inferior ou igual a 1 mm. Para todas as

profundidades foram preparadas duas amostras a partir das barras, com até 1 mm de espessura. A Figura 13 ilustra como foram feitas as retiradas das amostras finais.

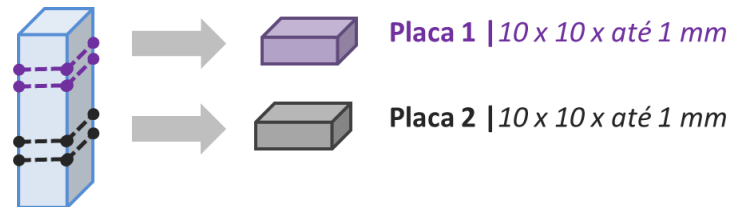


Figura 13: Esquema representativo da sequência de cortes realizada na fase 3.

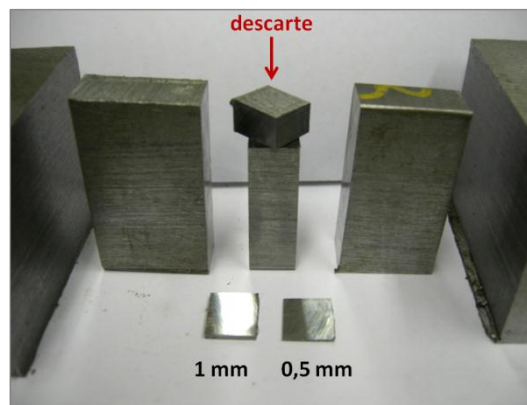


Figura 14: Amostras de 1 mm e 0,5 mm de espessura seccionadas do tarugo mostrado ao fundo [8].

Os cortes das fases 1 e 2, que podem ser caracterizados como cortes iniciais grosseiros, foram realizados por disco abrasivo. Os cortes das primeiras fases estão mostrados nas Figuras 15 e 16.

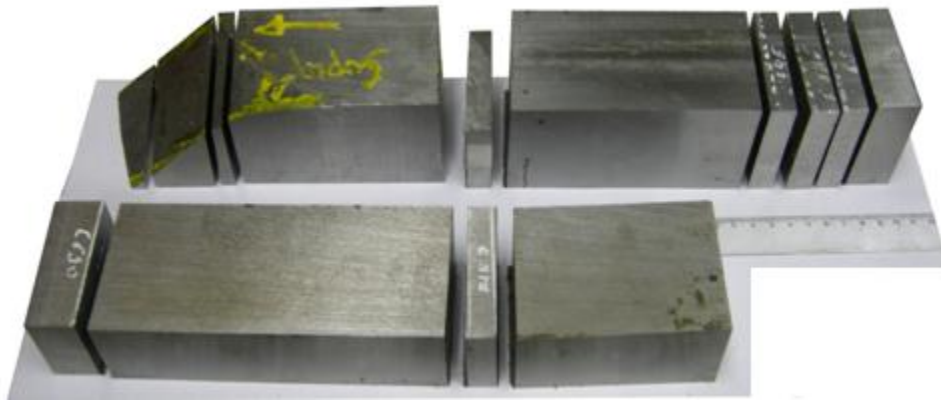


Figura 15: Corte dos tarugos (fase 1) a partir do bloco do Componente C [8].



Figura 16: Corte dos tarugos a partir do bloco de componente T [8].

A obtenção das amostras finais, seguindo a metodologia proposta pela fase 3, exigiu o corte por ISOMET 5000, o que resultou em um corte de alta precisão, garantindo ainda a preservação da microestrutura, graças ao sistema de refrigeração disponível. A Figura 17 mostra o corte de uma das amostras em ISOMET 5000, por disco diamantado específico para corte de aço:



Figura 17: Foto mostrando o corte refrigerado em ISOMET 5000 [8].

A técnica descrita anteriormente foi adotada para cada componente de forma idêntica, diferenciando apenas as distâncias entre os pontos onde foram retiradas as amostras para cada caso. Para ambos os componentes foi preparada uma maior quantidade de amostras abaixo da região de iniciação da trinca, por se considerar que esta é uma região de possível concentração crítica de hidrogênio. O componente com 3% de cromo (Componente T) teve amostras retiradas em profundidades equivalentes à do componente com 5% de cromo (Componente C), ou seja, nas mesmas proporções da profundidade do componente, com exceção das retiradas logo abaixo da região de trinca.

3.2.3 Preparação metalográfica

As amostras retiradas dos blocos dos componentes T e C foram todas submetidas a procedimentos de preparação metalográfica, necessários para a observação em microscópio óptico e eletrônico.

Inicialmente, cada amostra cortada passou por um processo minucioso de lixamento, a fim de que qualquer imperfeição superficial e deformações localizadas provenientes das fases de corte fossem removidas. Utilizaram-se lixas de granulometria 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, em sequência. O polimento foi realizado em panos com pasta de diamante de granulometrias 6, 3 e 1µm. As amostras foram então separadas em recipientes próprios e devidamente identificadas, sendo armazenadas diretamente em dessecadores, a fim de retardar a oxidação das superfícies. O ataque químico necessário para observação em microscópio óptico foi realizado com Nital 2 % (solução de 2% de ácido nítrico em etanol), sendo o tempo de ataque das amostras de aproximadamente 3 a 5 segundos. Este processo final de preparação metalográfica foi realizado unicamente nos dias de observação em microscópio, de maneira a evitar o avanço da oxidação.

As análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas nas amostras com 1 mm de espessura, assim como para as análises em microscópio óptico. Foi realizado um novo polimento, de maneira tal que a camada atacada pela solução de Nital fosse removida da amostra, permitindo a observação utilizando o sensor de elétrons retroespalhados com o qual é possível localizar precipitados e inclusões com facilidade.

3.3 Análises realizadas

A escolha das análises a serem realizadas nos conjuntos de amostras estabelecidos baseou-se no caráter investigativo do trabalho, visando à confirmação ou descarte de causa de falha dos componentes por fragilização por hidrogênio. Para que uma correlação entre as causas de falha e a microestrutura dos materiais pudesse ser conduzida da maneira mais eficiente, definiram-se os seguintes procedimentos:

- a) Microscopia óptica;
- b) Microscopia eletrônica de varredura e EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios X);
- c) Difração de Raios – X (DRX);

A metodologia empregada em cada uma delas está descrita a seguir.

3.3.1 Análises em microscópio óptico

As observações foram todas realizadas em microscópio óptico metalográfico invertido, equipado com comandos eletrônicos de posição, permitindo igualmente um grande controle de definição e resolução de imagem.

As micrografias foram obtidas para aumentos de 100x, 200x, 500x e 1000x. As regiões da amostra fotografadas foram escolhidas segundo o grau de heterogeneidade ou homogeneidade de tamanho de grãos, distribuição de fases ou presença de elementos como precipitados. A fim de indicar a distribuição geral dos tamanhos de grão das amostras, uma varredura de ponta a ponta foi realizada na maioria dos casos. A imagem resultante da varredura forneceu de maneira bastante clara o perfil de tamanhos dos grãos presentes.

3.3.2 Análises em microscópio eletrônico de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura equipado com EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios – X) foi utilizado na observação dos conjuntos de amostras.

Uma investigação precisa foi realizada em cada caso, visando revelar e identificar morfologia de fases e anormalidades nas amostras, em especial a presença de precipitados. Optou-se pela técnica de observação em modo de elétrons retroespalhados, já que o mecanismo de contraste desta técnica baseia-se na dependência da reflexão do feixe de elétrons com o número atômico médio do material. Para avaliar a composição química de regiões específicas utilizou-se a técnica de EDS pontual e mapeamento 2D.

Para o caso do componente C, uma análise complementar da superfície de fratura pôde ser conduzida no microscópio eletrônico. Isso porque o bloco retirado do componente apresentou superfície de fratura intacta, elemento essencial na determinação dos motivos de falha. A superfície do componente passou por um processo de limpeza antes de ser levada ao microscópio, através de um ataque químico conhecido como solução de Clark, que remove os óxidos superficiais. O detector utilizado neste caso foi de elétrons secundários, o que possibilitou a obtenção de imagens com grande profundidade de campo, revelando importantes indícios que caracterizam os mecanismos de fratura ocorridos.

3.3.3 Difração de Raios – X

Representando uma importante ferramenta na determinação de fases das amostras, as análises por DRX (difração de Raios X) foram realizadas em todas as amostras coletadas.

A técnica utilizada foi dividida em duas etapas, de maneira a extrair o máximo de informações de cada corpo de prova. Uma análise geral das fases presentes, por varredura, foi feita em um primeiro momento, seguida de uma nova análise, localizada, próxima ao pico (110) da ferrita. Seguem os parâmetros utilizados em cada caso:

- Análise geral de fases por varredura:

Ângulos (2θ): 30° a 80°

Passo: $0,1^\circ$

Tempo por passo: 30 s

- Análise localizada próximo ao pico (110) da ferrita:
Ângulos (2θ): 38° a 51°
Passo: $0,02^\circ$
Tempo por passo: 60 s

A análise detalhada nas proximidades do pico (110) é capaz de indicar ou descartar a presença de precipitados e partículas de segunda fase que tenham picos nessa região.

4 Resultados:

4.1 Micrografias ópticas

O objetivo das observações em microscópio óptico foi o de determinar, essencialmente, o tamanho e o padrão de distribuição de grãos, assim como detectar a presença de eventuais precipitados, de modo a caracterizar a microestrutura dos materiais. Como as amostras retiradas dos blocos de cada componente cobrem toda a extensão dos raios, foi possível traçar o perfil microestrutural dos componentes como um todo. Assim, sabendo que as amostras C0 e T0 correspondem à superfície dos componentes C e T, respectivamente, e que as amostras com numeração crescente são aquelas que avançam progressivamente para as regiões internas da peça (Figura 19), foi possível confrontar as microestruturas observadas com as esperadas para cada ponto, considerando alguns fatores relevantes como gradientes de temperatura associados aos tratamentos térmicos aos quais foram submetidos os componentes.

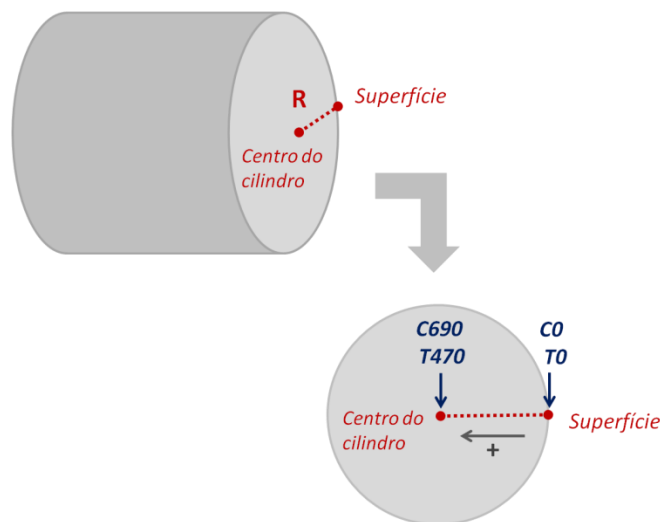


Figura 19: Posicionamento das amostras, de acordo com o sistema de nomenclatura estabelecido, ao longo do raio do componente. O mesmo esquema é válido para os dois componentes (C e T), de maneira idêntica.

As micrografias obtidas e mostradas nas Figuras que seguem, estão classificadas de acordo com a posição das amostras ao longo do raio dos componentes, de modo a facilitar a interpretação das microestruturas observadas em microscópio:

- Região superficial

Observou-se, de maneira geral, uma microestrutura composta claramente de martensita revenida nas regiões superficiais dos componentes C e T (amostras C0 e T0). De fato, os resultados das análises realizadas nesta região revelaram um aspecto típico da martensita revenida (composta pela fase α e contendo partículas de cementita - Fe_3C), apresentando uma fina dispersão de partículas de cementita, homogeneamente distribuídas e muito pequenas para detecção adequada em microscópio óptico, apresentando ainda uma aparência de agulhas remanescente da martensita. Como é sabido que o componente sofreu um processo de têmpera seguido de revenimento no processo de fabricação, é esperado que se tenha, na superfície da peça, a morfologia de fases visualizada. As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, as micrografias das amostras C0 e T0, provenientes dos componentes C e T:

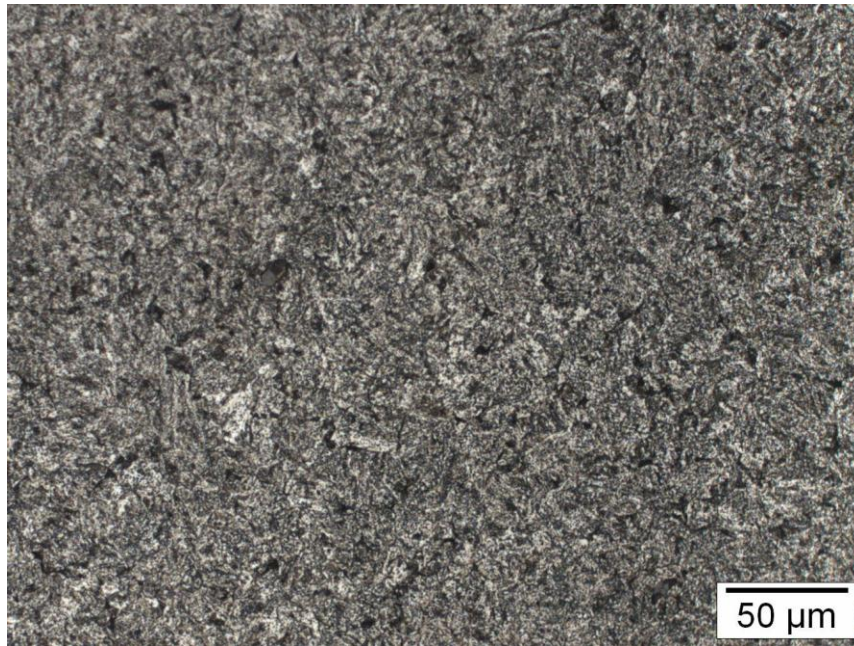


Figura 20: Microestrutura de região próxima à superfície do componente C (C0), martensita revenida. *Aumento de 500x* [8].

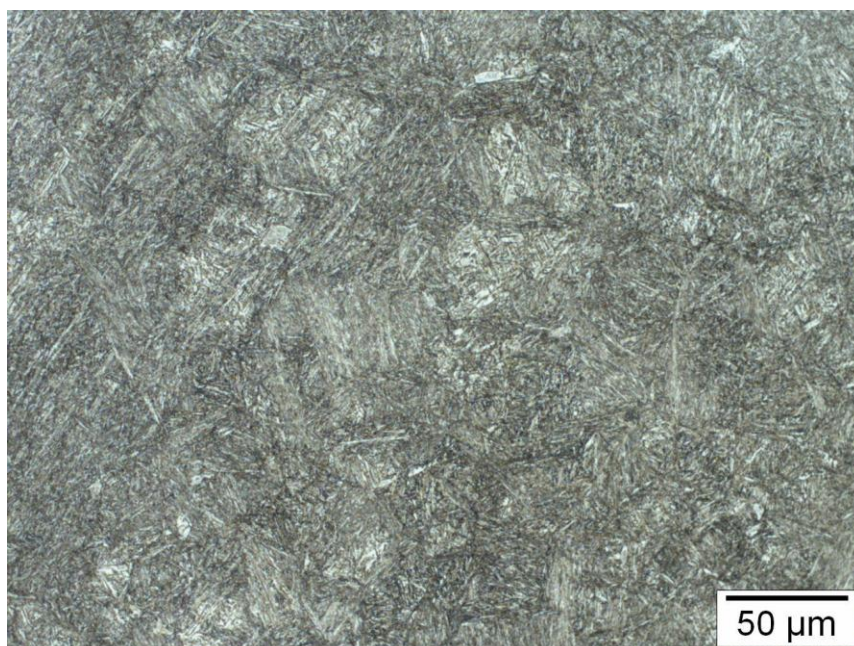


Figura 21: Microestrutura de região próxima à superfície do componente T (T0), martensita revenida. *Aumento de 500x* [8].

Algumas características aparecem com mais intensidade nas micrografias da região superficial do componente T. A região afetada pela têmpera pode ser detectada com mais clareza nas amostras provenientes deste componente e atinge profundidades significativamente maiores, se comparadas às amostras do componente C. Em se tratando das amostras do componente T, nota-se uma importante quantidade de precipitados, que podem ser encontrados mesmo com ataque químico. A presença destes precipitados se destaca pelo tom de cinza, forma e textura específicos, diferentes do resto da estrutura. Esta é uma observação de grande relevância, pois a visualização de precipitados nem sempre é possível em microscópio óptico, considerando-se que o ataque químico revela fases e contornos de grãos, mas dificilmente contribui na detecção de precipitados, tendendo a mascará-los. O que se pode concluir é que a abundância e o tamanho significativo dos precipitados indica um claro excesso de impurezas no aço do componente T. Alguns destes precipitados estão mostrados nas Figuras 22 e 23, correspondentes à micrografia da amostra T0, superficial.

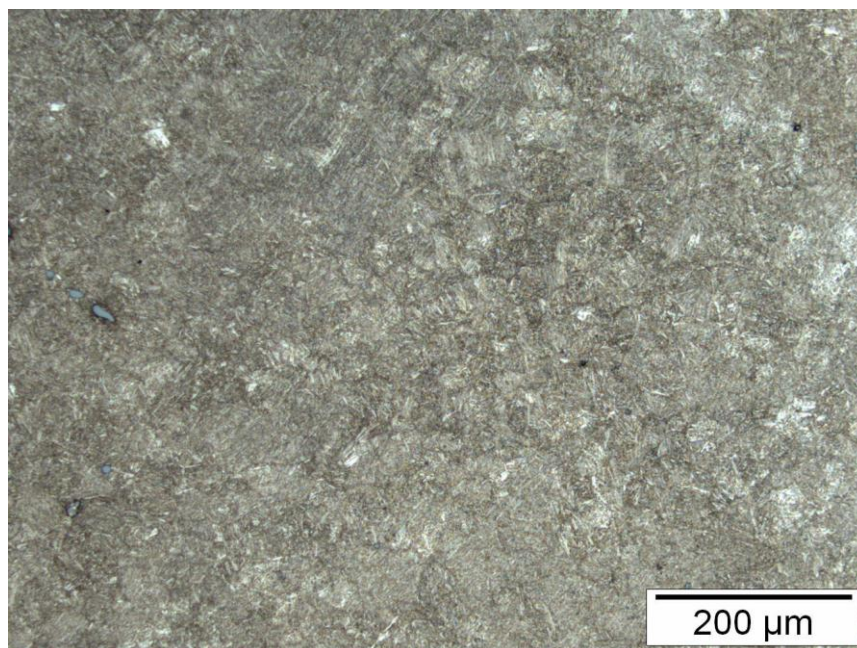


Figura 22: Micrografia de região superficial do componente T, amostra T0, mostrando matriz de martensita revenida com presença de precipitados à esquerda da imagem.

Aumento de 200 x [8].

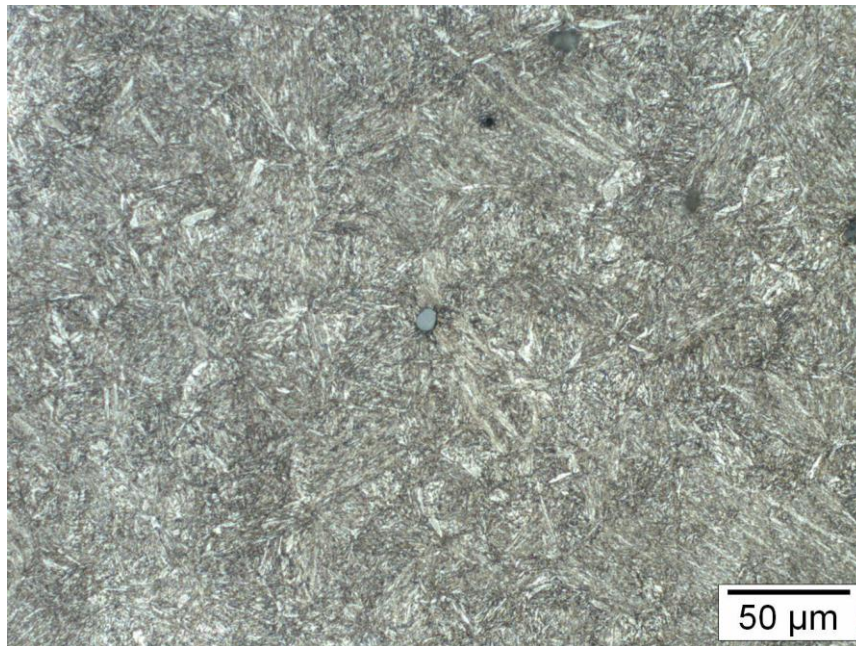


Figura 23: Micrografia de região superficial do componente T, amostra T0, mostrando matriz de martensita revenida com presença de precipitado no centro da amostra.

Aumento de 500x [8].

- Regiões centrais

As micrografias de ambos os componentes indicam uma microestrutura superficial constituída de martensita revenida, como visto anteriormente nas Figuras 21 a 23, e uma microestrutura essencialmente perlítica nas regiões centrais, apresentando entre elas uma zona de transição.

A amostra C70, por exemplo, localizada a uma profundidade de 70 mm a contar da superfície do componente C, apresenta uma microestrutura composta predominantemente de grãos perlíticos. Caracteriza-se, nesta região, uma distribuição fina de grãos, com diâmetro médio de até 20 μm (Figura 24).

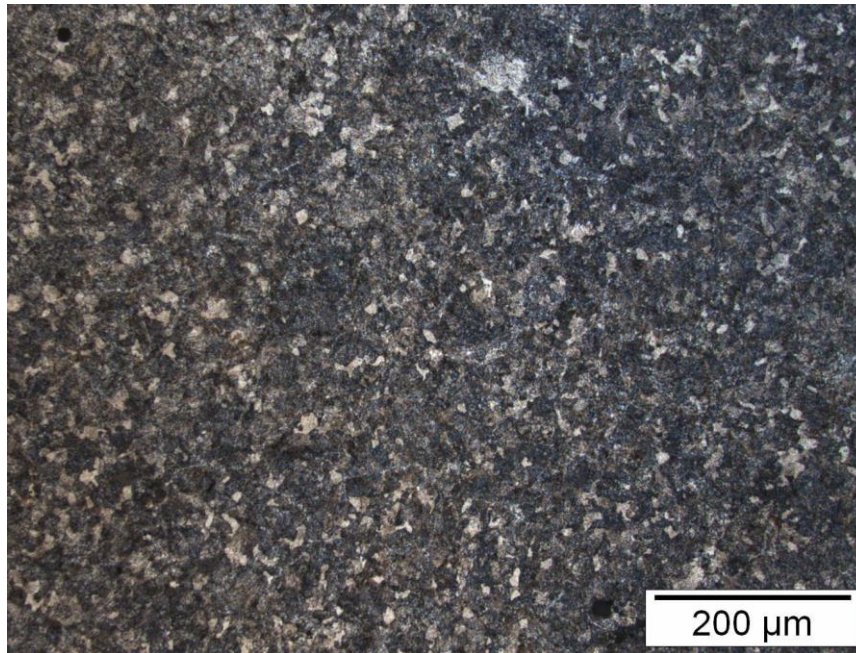


Figura 24: Microestrutura de região a 70 mm de profundidade do componente C, amostra C70, mostrando a estrutura de grãos finos perlíticos, dominante nesta profundidade. *Aumento de 200 x [8].*

No entanto, é possível visualizar regiões com morfologia de fase correspondente à estrutura da martensita revenida, facilmente destacada em meio à estrutura perlítica, como pode ser confirmado na Figura 25.

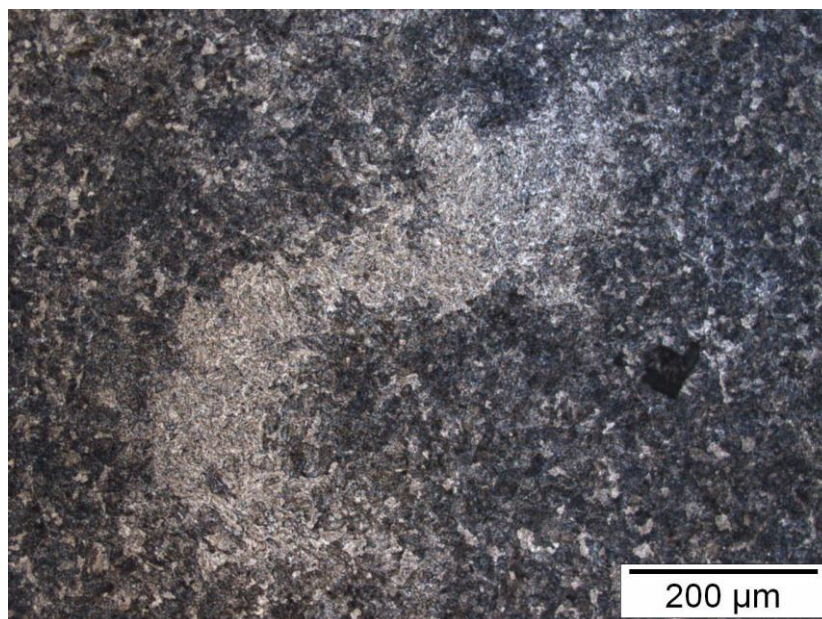


Figura 25: Microestrutura da amostra C70, a 70 mm de profundidade, mostrando região de martensita revenida em meio a uma estrutura de grãos finos perlíticos. *Aumento de 200 x [8].*

As diferenças microestruturais observadas em regiões como aquela mostrada na Figura 25 denotam segregação de elementos de liga constituintes do aço. Isso porque a presença de uma região martensítica inserida em uma estrutura perlítica indica que a resposta do material aos tratamentos térmicos é localmente diferente, para as mesmas taxas de resfriamento, o que só pode ser explicado por um carbono equivalente local mais elevado. A afirmação pode ser confirmada com base na equação utilizada na norma da AWS (American Welding Society) [27], que demonstra que a segregação de qualquer elemento de liga contribui para um aumento dos termos da equação e, consequentemente, do carbono equivalente (CE):

$$CE = \%C + \left(\frac{\%Mn + \%Si}{6} \right) + \left(\frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} \right) + \left(\frac{\%Cu + \%Ni}{15} \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Os valores calculados do carbono equivalente, considerando os dados da Tabela 4, são 1,3%C para o aço do componente T e 0,9%C para o aço do componente C. No entanto, esta equação empírica e geral não pode ser aplicada diretamente nesta liga específica, sendo apenas ilustrativa para o efeito dos elementos de liga no carbono equivalente. Considerando-se que quanto mais elevado o carbono equivalente local, maior a temperabilidade do aço, é razoável supor que regiões de segregação apresentariam microestrutura de martensita revenida, enquanto que a região ao redor assumiria morfologia perlítica, como visto na amostra C70.

As análises de amostras em profundidades maiores ao longo do raio do componente C demonstram uma microestrutura igualmente perlítica, evidenciando, contudo, uma forte variação quanto ao tamanho dos grãos. De fato, tomando como exemplo a amostra C190, é possível observar uma heterogeneidade de grãos bastante expressiva, onde podem ser medidos grãos de 20 µm até tamanhos muito maiores que chegam a 80 µm ou mesmo 200 µm de comprimento. A Figura 26 ilustra esta situação.

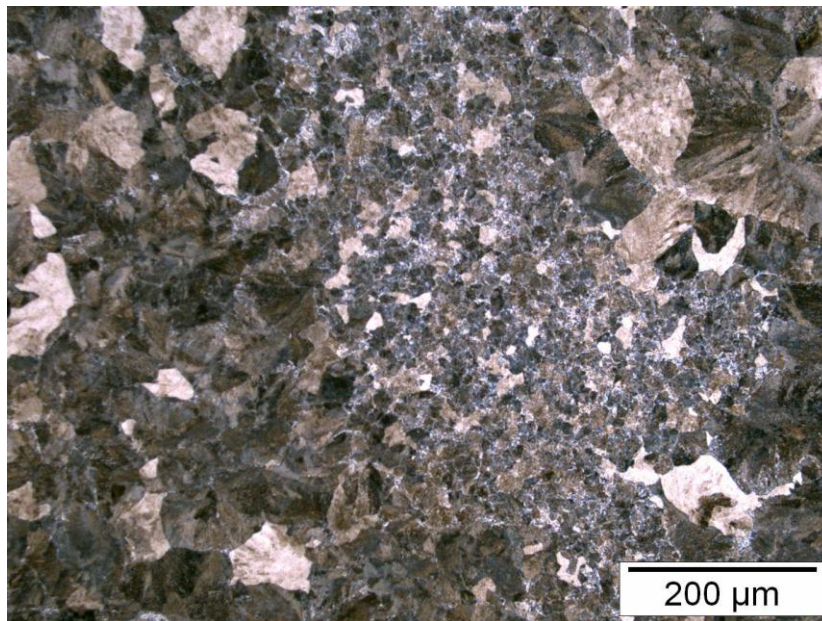


Figura 26: Micrografia óptica da amostra C190, revelando grade heterogeneidade de tamanho de grãos na estrutura perlítica. *Aumento de 200x [8].*

A heterogeneidade observada nas regiões centrais do componente C despertou interesse especial, principalmente porque esta é uma situação potencialmente perigosa para o material, visto que sua tenacidade é sensivelmente reduzida pela presença de grãos muito grandes (200 μm , por exemplo). A observação resultou, portanto, em uma análise minuciosa das amostras subsequentes à C190 e na condução de um mapeamento da região de maneira global. O mapeamento permitiu identificar o padrão de distribuição de tamanhos de grão, de modo a averiguar se a variação era pontual ou generalizada. O resultado obtido, que pode ser contemplado nas Figuras 27, 28 e 29, confirma que a variação nos tamanhos dos grãos não é excepcional para a amostra C190, mas sim uma característica constante da região central do componente C.

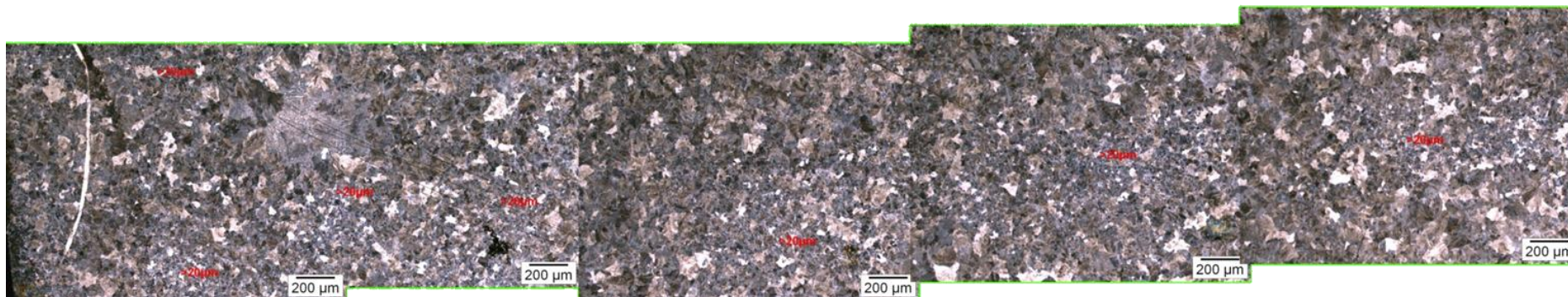


Figura 27: Varredura da amostra C190 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão. Para facilitar a identificação, as regiões com grãos de tamanho inferior a 20 µm foram indicadas em vermelho [8].

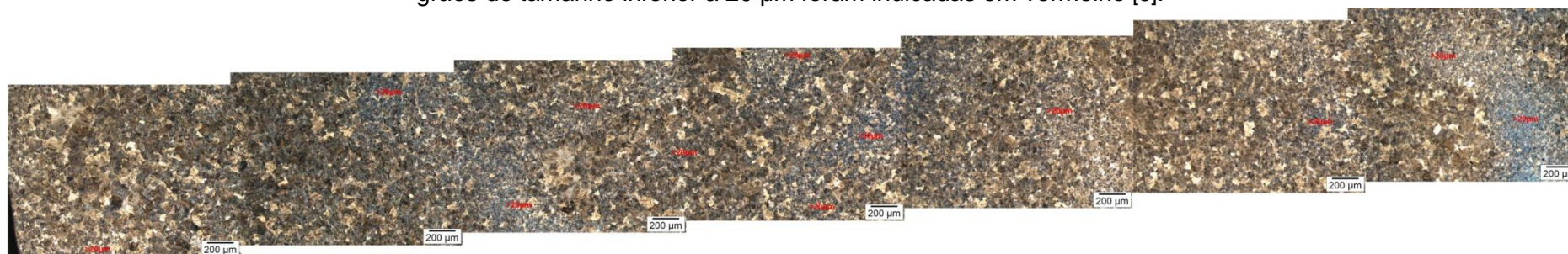


Figura 28: Varredura da amostra C355 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão [8].



Figura 29: Varredura da amostra C690 mostrando a heterogeneidade de tamanhos de grão [8].

As observações seguintes conduzidas para o componente C resultaram em microestruturas perlíticas, assim como aquelas observadas para as outras amostras. A presença de linhas brancas fortemente demarcadas nos contornos de grão de algumas das amostras pôde ser observada (Figura 30).

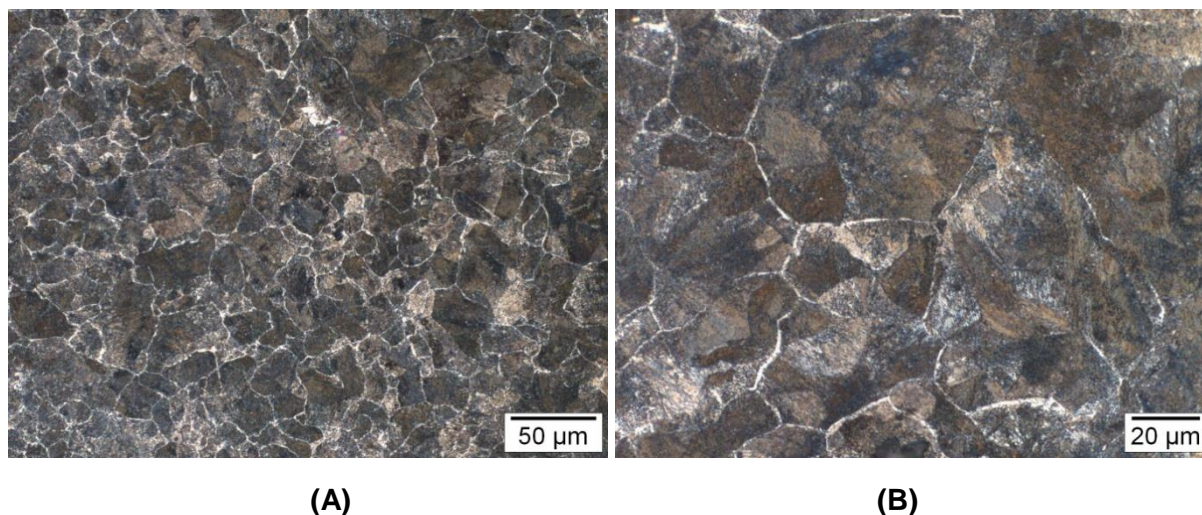
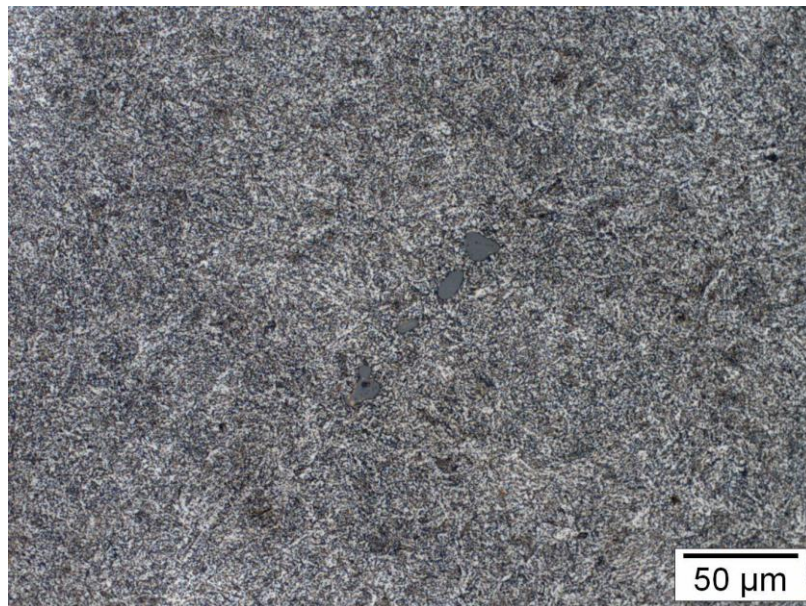


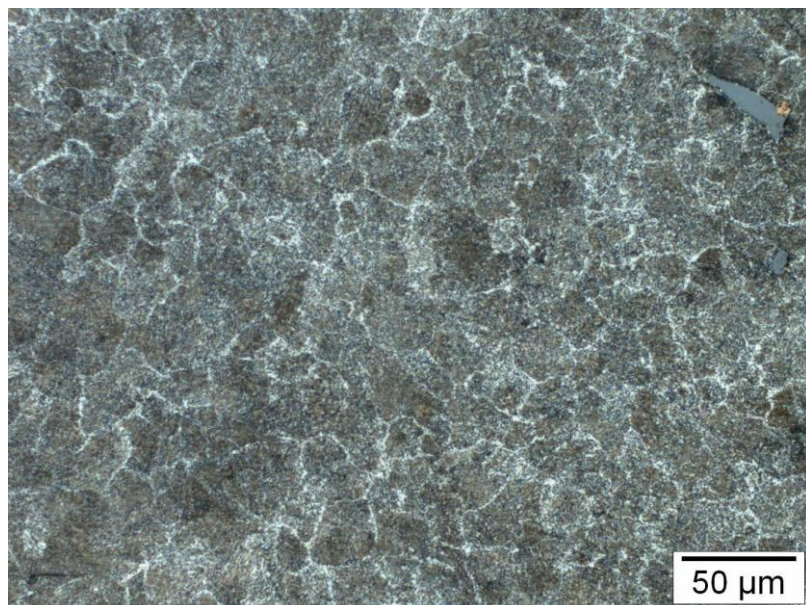
Figura 30: Micrografia de região da amostra C355 que apresenta contornos de cementita. A) *Aumento de 500x* e B) *Aumento de 1000x* [8].

A microestrutura apresentada na Figura 30 é típica daquela correspondente a uma composição hipereutetóide do aço (com quantidade de carbono superior a 0,77 % em peso do elemento). Para a composição hipereutetóide, a estrutura é composta de grãos perlíticos e cementita nos contornos de grão, características consequentes da cinética de transformação de fases que pode ser obtida do diagrama de fases Fe – Fe₃C. A presença de cementita nos contornos de grão da amostra C355 denuncia que a composição hipereutetóide foi atingida para o aço estudado. O caráter fragilizante da cementita contribui para a redução significativa da tenacidade do material nas regiões onde ela se localiza, fato que se torna ainda mais grave quando ocorre nos contornos de grão perlíticos. De fato, a microestrutura hipereutetóide pode ser extremamente perigosa para o componente, favorecendo a ocorrência de fraturas intergranulares. Uma investigação detalhada de todas as amostras C mostrou que a ocorrência de microestrutura compatível com a de um aço hipereutetóide não se repetia de maneira generalizada, somente em determinados locais, o que restringe os danos ao material, mas não elimina o problema.

De forma geral, o componente T apresentou características microestruturais semelhantes ao componente C. Como apresentado para a região superficial, todas as profundidades do componente T apontaram a presença de precipitados, claramente visíveis em microscópio óptico. Esta constatação pode ser observada na Figura 31, para duas profundidades distintas: T60 e T405.



(A)



(B)

Figura 31: Micrografia de amostras do componente T, mostrando a presença de precipitados (em cinza). A) amostra T60 e B) amostra T405. *Aumento de 500x* [8].

Nas regiões mais próximas ao núcleo do componente, foram observadas variações nos tamanhos dos grãos, assim como para o componente C. No entanto, a heterogeneidade relativa ao tamanho dos grãos revelou-se menos marcada para o componente T, indicando um intervalo menor onde a variação dos tamanhos foi de 20 a 90 μm , aproximadamente. A Figura 32 mostra a microestrutura perlítica da amostra T385, onde podem ser visualizadas as diferenças nos tamanhos dos grãos.



Figura 32: Micrografia da amostra T385. *Aumento de 1000x* [8].

A presença de cementita nos contornos dos grãos perlíticos também foi observada nas amostras do componente T. Esta característica da microestrutura pode ser vista nas Figuras 33 e 34, que apresentam, ainda, segregação de grãos perlíticos finos e precipitados, em meio a matriz perlítica. As regiões das Figuras 33, 34 e 35 são pontuais e indicam que essa região sofreu uma provável segregação, com uma maior quantidade de carbono e outros elementos, causando a formação dos contornos de cementita e a grande concentração de precipitados.

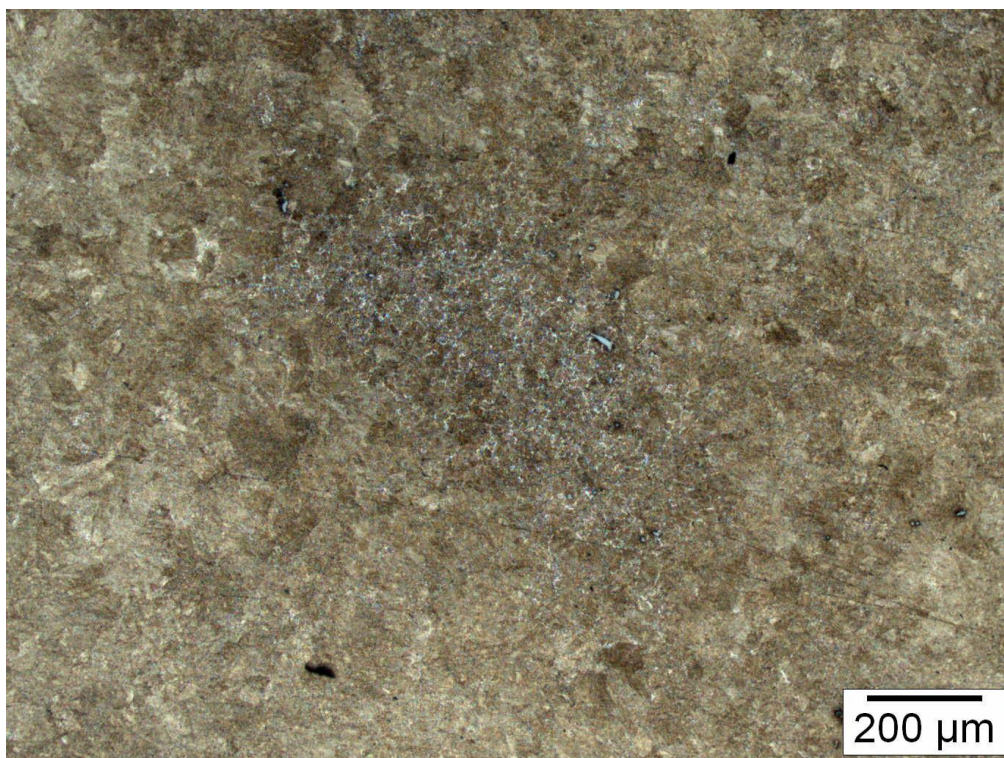


Figura 33: Micrografia da amostra T405 mostrando região segregada com grãos finos, contornos de cementita e diversos precipitados. *Aumento de 100x* [8].

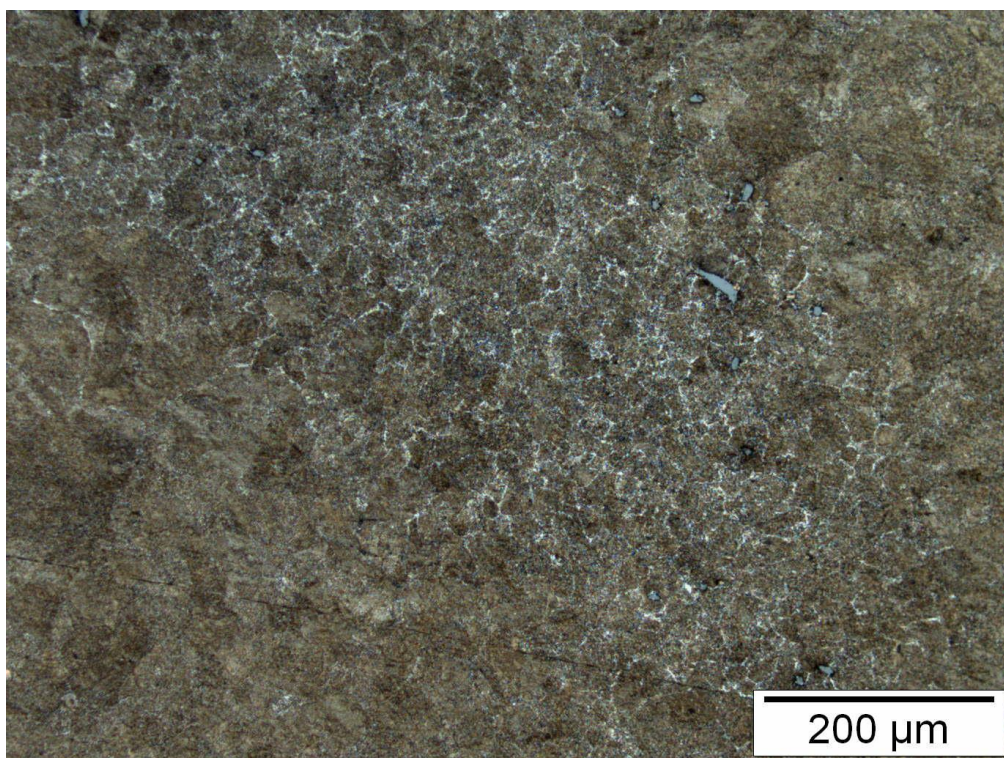


Figura 34: Micrografia da amostra T405 mostrando região segregada com grãos finos, contornos de cementita e diversos precipitados. *Aumento de 200x* [8].



Figura 34: Micrografia da amostra T405 mostrando região segregada com grãos finos, contornos de cementita e diversos precipitados. *Aumento de 1000x* [8].

Os resultados das análises em microscópio óptico dos componentes C e T revelaram a presença de elementos como precipitados, que precisaram ser investigados de maneira mais detalhada. Assim, a análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura se fez necessária, de modo que estes elementos pudessem ser caracterizados de maneira adequada. Os resultados das observações em MEV estão apresentadas e descritas a seguir.

4.2 Micrografias eletrônicas e análises por EDS

As análises em MEV foram realizadas, na maioria dos casos, em modo sensor de elétrons retroespalhados, o que promove o contraste entre regiões de composição química diferentes e possibilita a detecção de precipitados ou inclusões. Os elementos alvo das observações no MEV foram justamente aqueles que se destacavam da matriz.

A partir das observações realizadas em todas as amostras dos componentes C e T em microscópio eletrônico, estabeleceram-se alguns padrões quanto à composição

química dos precipitados encontrados, todos em grande quantidade no conjunto de amostras. Desta forma, optou-se por classificar os precipitados em quatro tipos diferentes, como descrito na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6: Classificação proposta para os diferentes tipos de precipitados encontrados nos componentes C e T

Classificação	Composição Química		Formato Típico	Tamanho
Tipo 1	Sulfeto de manganês puro		Globulizado ou alongado	Pequeno: 1-2 μm
				Grande: 10-50 μm
Tipo 2	Aluminosilicato de cálcio		Irregular	10-20 μm
	Aluminosilicato de magnésio			
	Aluminato de magnésio			
Tipo 3	Ricos em titânio	Óxido misto de titânio e alumínio	Formas variadas com ângulos retos em alguns casos	3-8 μm
		Carbetos de titânio	Equiaxiais	< 2 μm <i>0,2 μm em alguns casos</i>
Tipo 4	Precipitados complexos	Aluminosilicatos	Irregular	15 μm -30 μm <i>50 μm em alguns casos</i>
		Aluminatos		
		Carbeto de titânio		
		Sulfeto de manganês		

As Figuras 35 a 38 correspondem aos diferentes tipos de precipitados detectados e classificados. A determinação da composição destes precipitados foi possível graças à técnica de EDS empregada, através da qual os elementos químicos presentes foram identificados individualmente, nas regiões de interesse. Um mapeamento destas regiões foi conduzido de forma complementar em algumas das amostras, de modo a fornecer uma idéia global da distribuição dos elementos no aço.

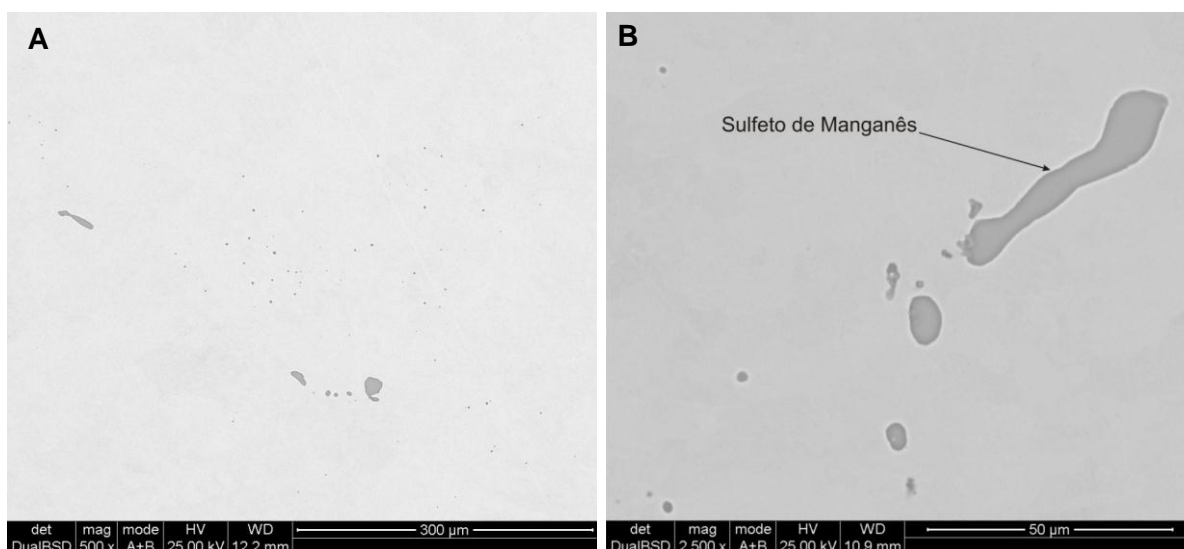


Figura 35: A) Precipitados de sulfeto de manganês (tipo 1), mostrando inclusões alongadas - de cerca de 20 µm e globulizadas - de 2 µm ou menos (amostra T430) e B) Precipitado de sulfeto de manganês alongado (tipo 1) com 50 µm de comprimento, acompanhado de outros precipitados menores (amostra T130) [8].

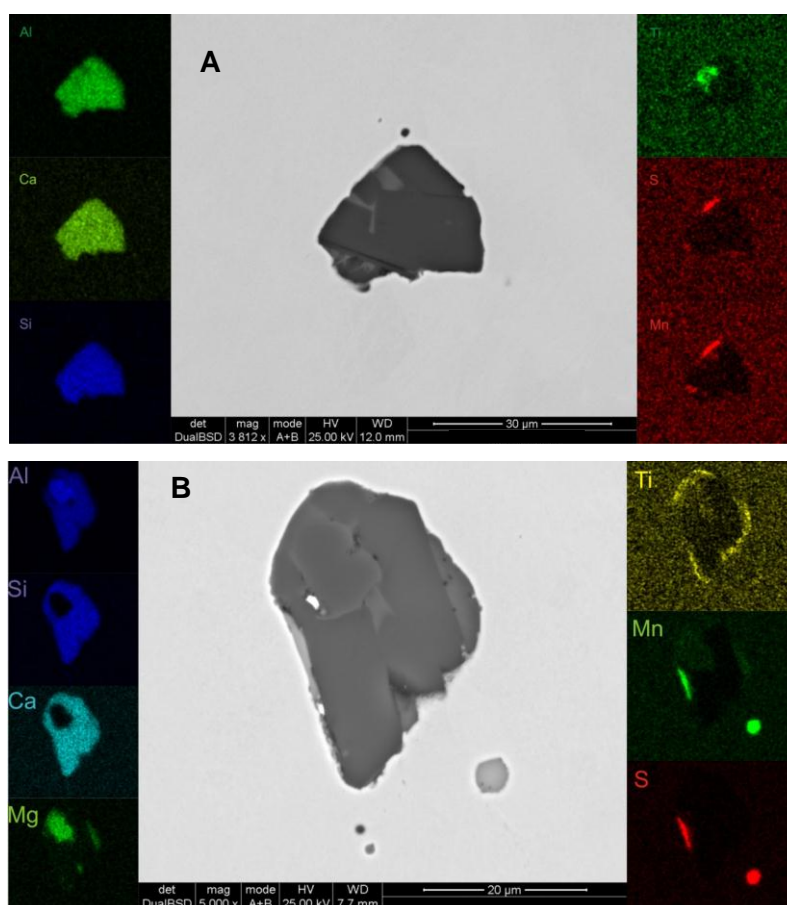


Figura 36: A) Inclusão constituída de aluminosilicato de Cálcio, aluminato de magnésio, com sulfeto de manganês (amostra C510) e B) Inclusão de aluminosilicato de cálcio, com precipitação de sulfeto de manganês e carbeto de titânio (amostra T385) [8].

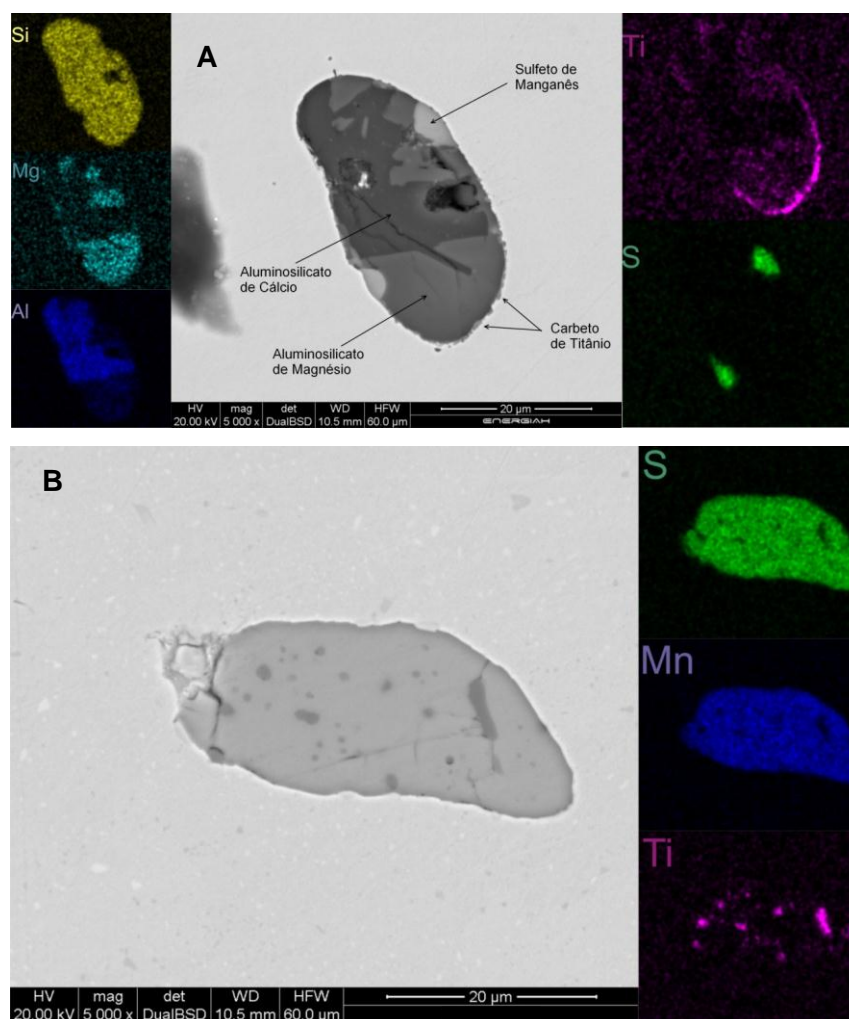


Figura 37: A) Inclusão complexa com precipitados finos de carbeto de titânio em seu entorno, conforme indicados (amostra C355) e B) Precipitados finos de carbeto de titânio envoltos em sulfeto de manganês (amostra C355) [8].

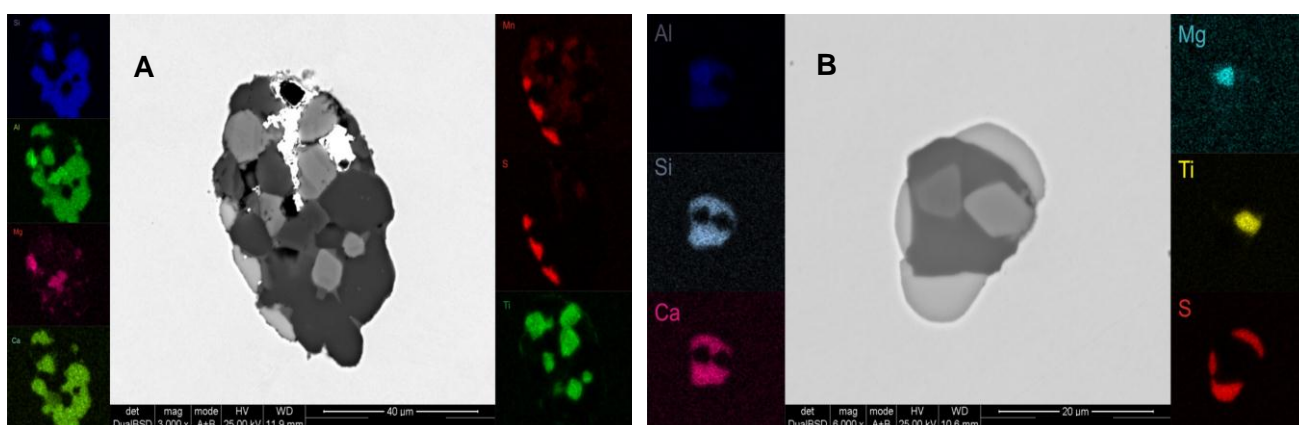


Figura 38: A) Precipitado complexo, com uma mistura de aluminosilicato de cálcio, aluminato de magnésio, sulfeto de manganês e carbeto de titânio (amostra T430) e B) Precipitado complexo, com uma mistura de aluminosilicato de cálcio, aluminato de magnésio, sulfeto de manganês e carbeto de titânio (amostra T250) [8].

Alguns precipitados encontrados não apresentam nenhuma relação com a composição química nominal do aço. Em particular, os precipitados do tipo 2 (aluminosilicatos e aluminatos de cálcio e magnésio) são compostos por elementos totalmente exógenos à liga, fato que denota a contaminação do aço por elementos externos: descamação de refratários, panelas, lingoteiras, canais de alimentação ou mesmo a sucata utilizada no processo de fabricação podem ser algumas das fontes. Uma investigação mais detalhada acusou a compatibilidade dos precipitados do tipo 2 com partículas constituintes do cimento Portland, tanto em termos de composição química quanto de tamanho. A Tabela 7 indica que 15% das partículas de cimento possuem 5 µm ou menos, com 80% das partículas entre este valor e 45 µm, coincidindo com os tamanhos típicos de inclusões observadas nos dois componentes de encosto estudados. A composição menor de magnésio também é condizente com as quantidades relativas observadas de inclusões desse elemento com relação às de cálcio.

Tabela 7: Composição típica de um cimento Portland (ASTM C150):

Composição de óxidos	% Massa
3CaO·SiO ₂	51-57%
2CaO·SiO ₂	19-24%
3CaO·Al ₂ O ₃	6-10%
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	7-11%
MgO	2,8-3%
SO ₃	2,5-3,1%

As partículas do tipo 2 são igualmente compatíveis com a composição de alguns refratários utilizados nos processos de fabricação de aços. Dois tipos de refratários podem ser citados:

- Refratários básicos: constituídos de óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO);
- Refratários neutros: constituídos de alumina (Al₂O₃).

A mistura de elementos provenientes destes refratários no metal líquido pode levar à formação dos compostos observados nas amostras dos componentes em MEV.

Os precipitados do Tipo 3 apresentam duas subdivisões, indicando a presença de óxidos mistos de titânio e alumínio e carbeto de titânio. O formato dos primeiros

(óxidos mistos) é um forte indício de que se trata de óxidos de titânio ou titanato de alumínio, pelo formato algumas vezes retangular, típico de estruturas tetragonais (TiO_2) ou ortorrômicas (Al_2TiO_5). A presença do alumínio pode ainda ser explicada pela contaminação do óxido de titânio pelo elemento ou mesma pela localização de aluminossilicatos logo abaixo da superfície da amostra, o que resultaria na sua detecção pelo EDS. A Figura 39 ilustra os precipitados do tipo 3 tendo apresentado formato retangular.

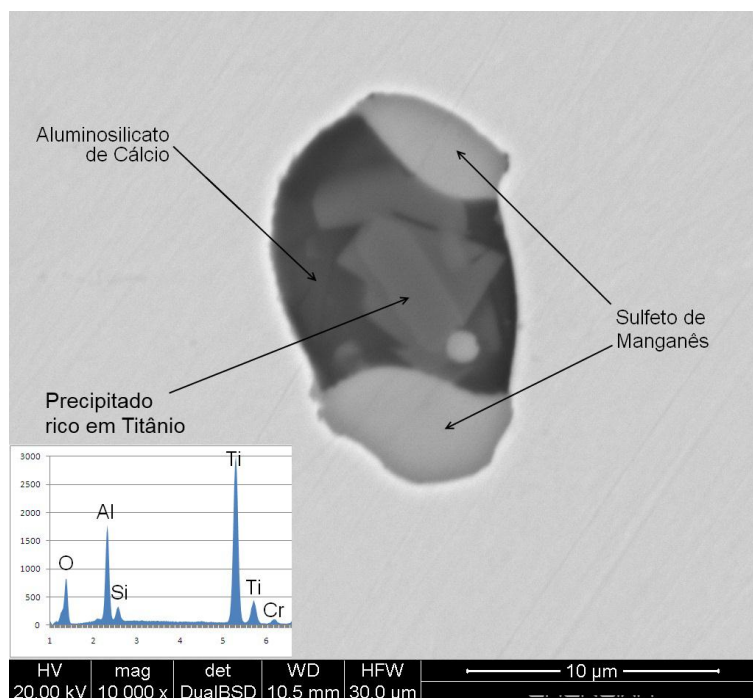


Figura 39: Precipitados de óxido de titânio, com formato retangular, no interior de inclusões complexas (amostra C355) [8].

Os precipitados do Tipo 3 - carbeto de titânio aparecem em geral nos contornos de outros precipitados e sua formação não é esperada, se comparada à composição química dos aços estudados. Pressupõe-se, portanto, que parte do óxido de titânio contaminante se solubilize, precipitando em seguida nos contornos de outros precipitados (Figura 40), formando carbeto de titânio. Foram encontradas, ainda, colônias de carbeto de titânio localizadas, cercadas por sulfeto de manganês ou precipitados maiores de titânio.

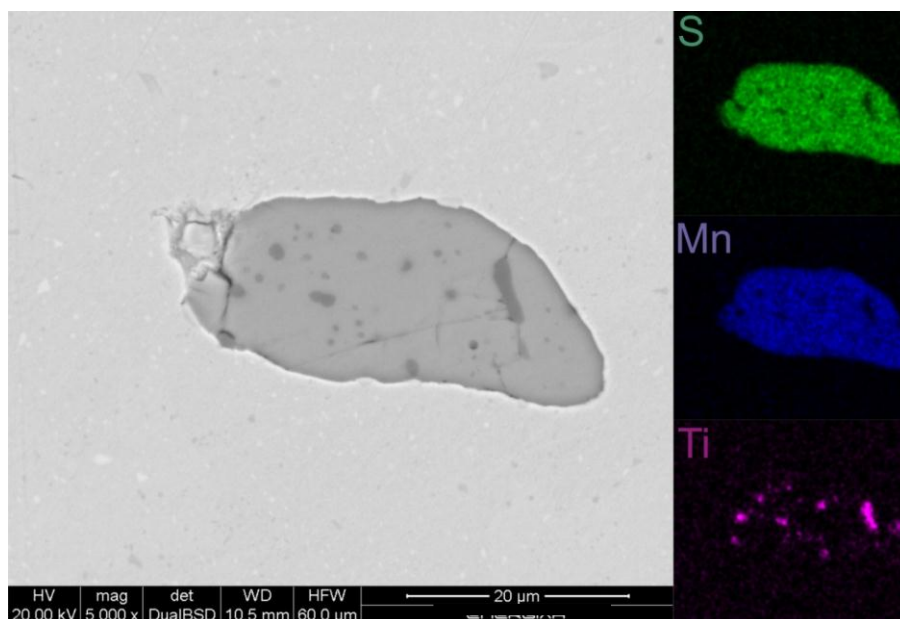


Figura 40: precipitados finos de carbeto de titânio envoltos em sulfeto de manganês (amostra C355) [8].

Ambos os componentes C e T acusaram a presença de precipitados variados, como visto. A seguir, estão descritas as distribuições dos diferentes tipos de precipitados para cada um dos componentes.

- Componente C:

Todos os tipos de precipitados classificados (Tipos 1, 2, 3 e 4) foram encontrados nas amostras provenientes do componente C, predominando, no entanto, aqueles do tipo 2 (aluminosilicatos e aluminatos) e 4 (precipitados complexos). É possível detectar, em uma mesma amostra, alguns destes precipitados (Figura 41). Precipitados do tipo 3, ricos em titânio, são mais escassos.

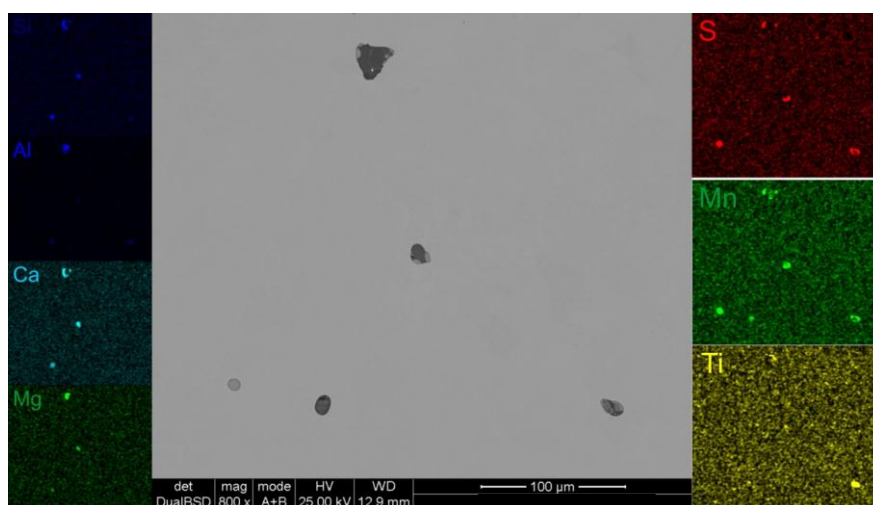


Figura 41: Região da amostra C510 com maior concentração de precipitados, estando presentes variados tipos, conforme indicado [8].

A região central do componente C, representada pelas amostras de maior numeração como a amostra C690, por exemplo, apresentou situações repetidas onde puderam ser observadas algumas colônias de precipitados, distintos principalmente quanto ao tamanho característico (parâmetro que variou de 2 a 30 μm), mas essencialmente do tipo 1 (sulfetos). A Figura 42 mostra uma região da amostra central C690 onde pode ser detectada uma colônia de precipitados com estas características. O padrão de distribuição dos precipitados, finamente dispersos em meio à estrutura do aço, sugere que estes nuclearam de maneira homogênea durante a solidificação, em decorrência de uma segregação de enxofre na região central do componente, a última porção a se solidificar.

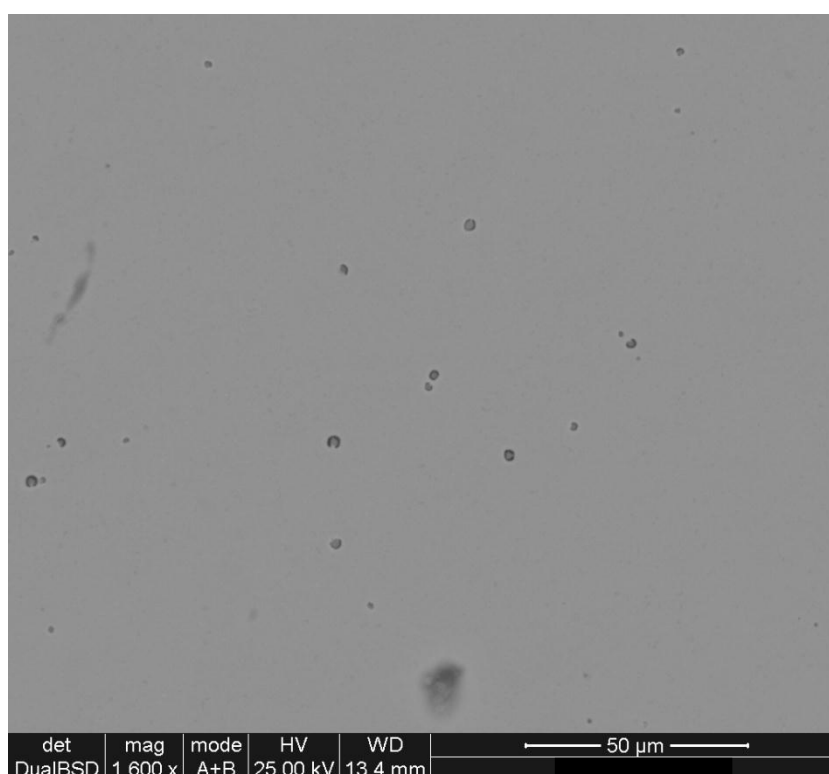


Figura 42: Região com colônia de precipitados de sulfeto de manganês na amostra C690. Os contornos escuros são óxidos formados entre a preparação da amostra e a observação [8].

- Componente T:

A grande diferença nas análises em MEV entre os componentes C e T está calcada no aumento expressivo da quantidade de precipitados visualizados no componente T, o qual é aplicável a todos os tipos classificados. O sulfeto de manganês, do Tipo 1, aparece novamente como o mais encontrado nas amostras investigadas e com diferenças importantes quanto ao tamanho, variando de 2 a 50 μm

para o caso deste componente. Uma constatação não menos importante é a presença de grandes precipitados do Tipo 3, ricos em titânio e que podem ser encontrados fora de inclusões cerâmicas, sugerindo a contaminação do aço pelo elemento. Supondo que o titânio entraria no material através de partículas cerâmicas exógenas, é razoável concluir que o componente T apresente teores mais elevados de contaminação, se comparada ao componente C. Encontraram-se precipitados de titânio da ordem de até 20 μm , como pode ser visto na Figura 43, o que denuncia uma quantidade muito maior do que o esperado de titânio solubilizado na liga. A Figura 43 mostra, também, que o precipitado de carbeto de titânio é envolvido ao menos parcialmente por sulfeto de manganês, situação recorrente nas amostras do componente T. Com vistas a mapear a localização dos precipitados, optou-se por realizar uma varredura de ponta a ponta em uma das amostras T, particularmente a amostra T130, de forma análoga ao que foi feito em microscópio óptico para amostras do componente C. A Figura 44 é o resultado da varredura para a amostra T130: nela é possível localizar os precipitados e sua classificação correspondente. Uma análise deste tipo nas várias amostras ao longo do raio do componente indica também uma concentração mais elevada de precipitados na região central do componente T, um indício claro de macro-segregação residual da solidificação do componente.

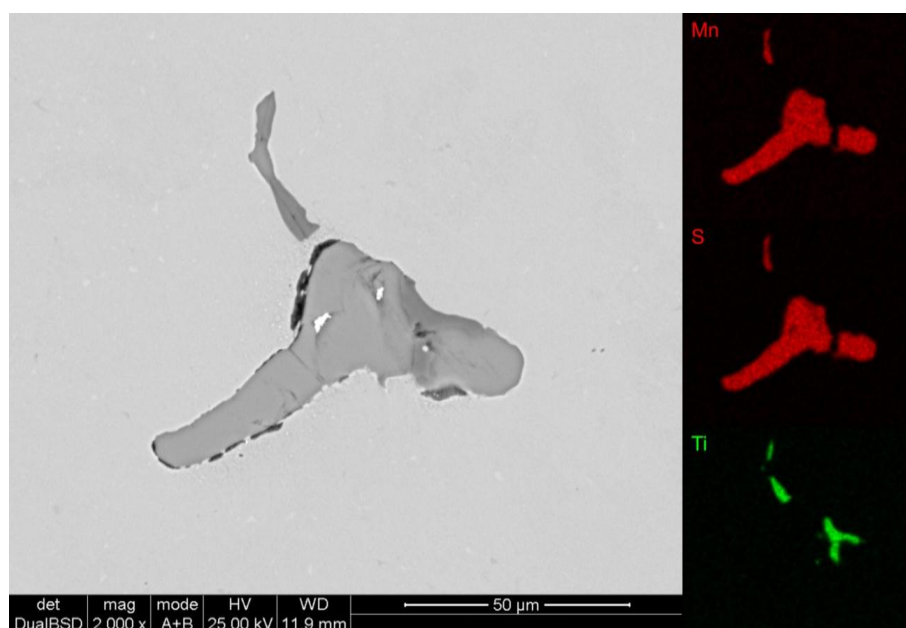


Figura 43: Precipitado de carbeto de titânio em conjunto com sulfeto de manganês na amostra T405 [8].

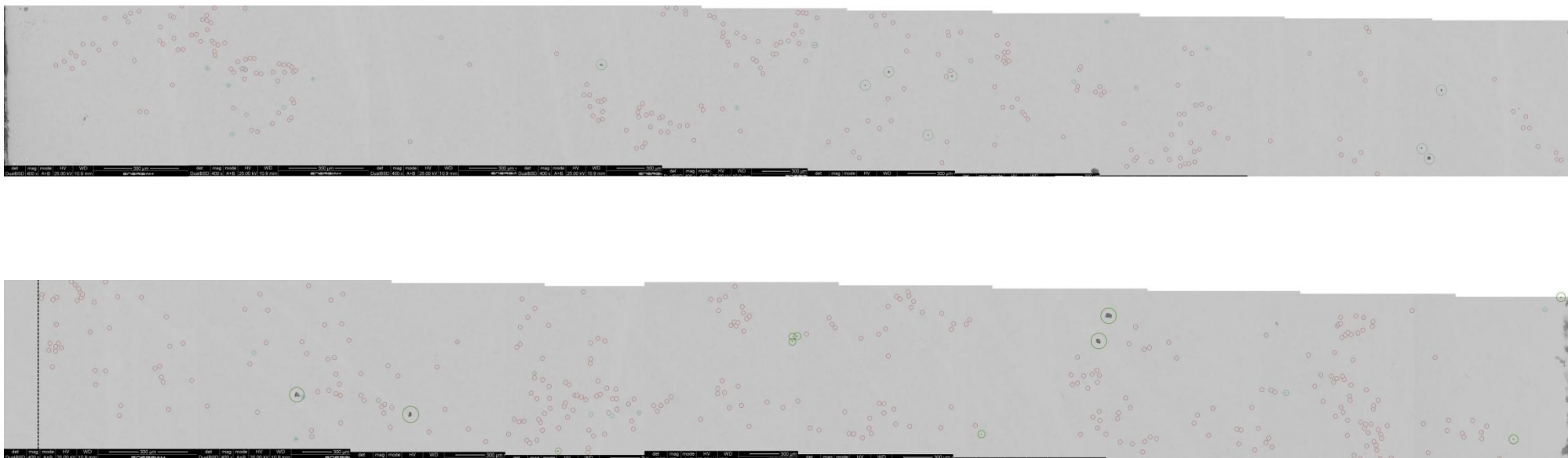


Figura 44: Montagem de 20 imagens feitas em varredura sequencial, de uma ponta à outra da amostra T130, com aumento de 400x. Precipitados de sulfeto de manganês com $2\mu\text{m}$ ou menos circutados em vermelho, os de maior dimensão (próximo a $10\mu\text{m}$ ou mais) em azul, e demais precipitados circutados em verde. A linha tracejada indica o ponto onde as duas imagens se emendam [8].

Por fim, uma peça importante na avaliação das causas de falha do componente C, particularmente, consistiu na observação da superfície de fratura em MEV, no modo sensor de elétrons secundários. De fato, detinha-se uma porção do bloco removido do componente C contendo o floco de iniciação da trinca, peça que foi mantida intacta para análises posteriores. A preparação da peça consistiu apenas na remoção da camada superficial de óxido por solução de Clark. A Figura 45 é uma fotografia da porção do bloco contendo a superfície de fratura do componente C.



Figura 45: Foto da superfície de fratura, apresentando o floco onde iniciou - se a trinca [8].

Os resultados das observações conduziram a algumas constatações relevantes sobre a superfície de fratura. Destacaram-se, de forma geral, a presença de planos de clivagem, típicas de fratura frágil e encontradas próximo à região do floco, ponto de iniciação da trinca. A Figura 46 mostra alguns exemplos claros destes planos de clivagem.

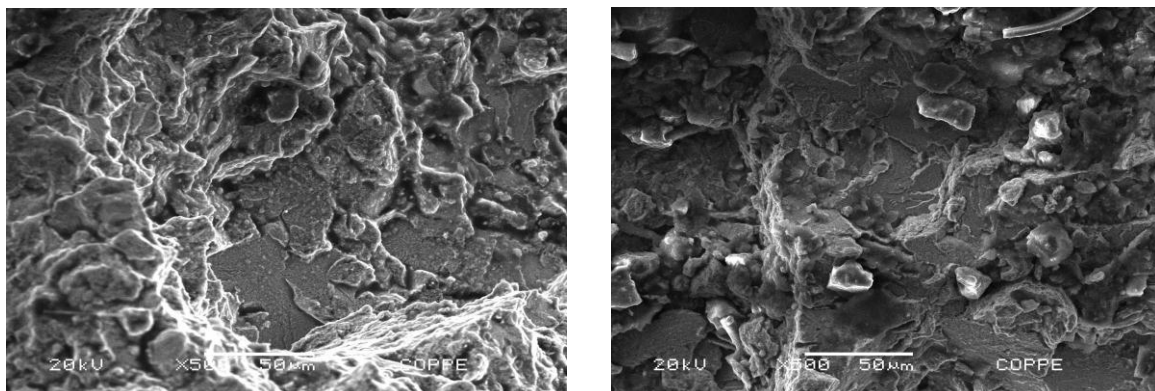


Figura 46: Planos de fratura de clivagem no interior da região do floco [8].

Uma investigação minuciosa conduziu à fotografia mostrada na Figura 47, onde pode ser vista uma inclusão, claramente rodeada de planos de clivagem. A fim de se determinar a composição química da inclusão, realizou-se uma análise por EDS pontual e direcionada (Figura 48), que confirmou ser um precipitado do Tipo 2 (aluminossilicato).

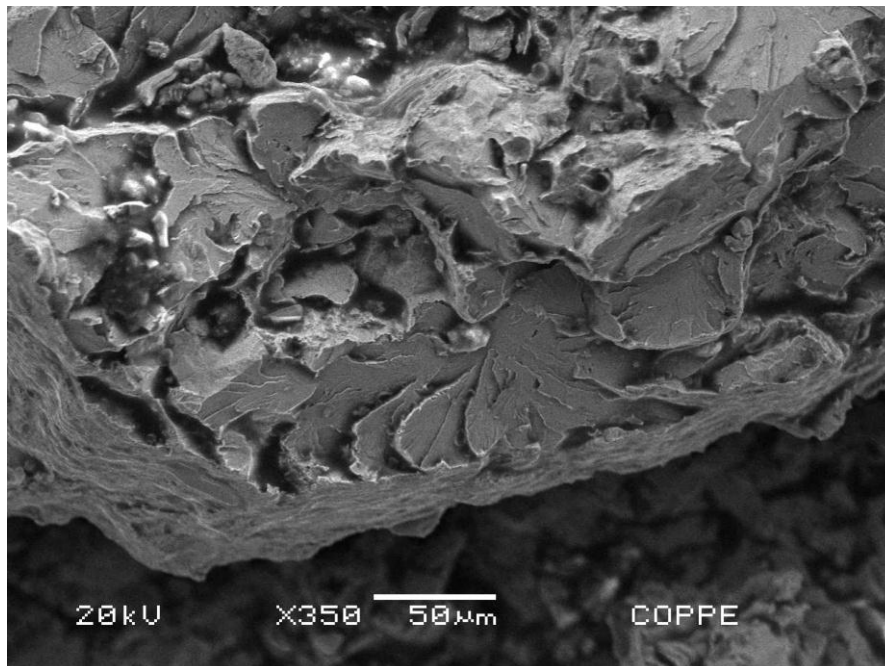


Figura 47: Fratura frágil (por clivagem) ao redor de inclusão [8].

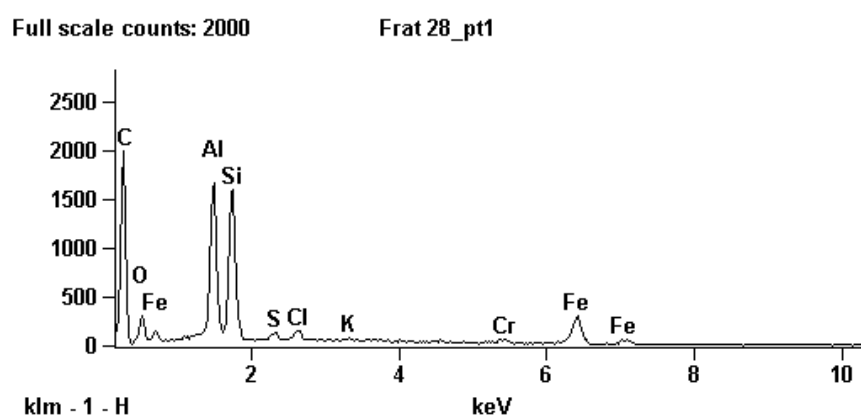


Figura 48: Espectrograma de EDS pontual da inclusão da Figura 42, apontando a presença de partícula cerâmica (Al, Si) e sulfeto (S). C, Cl e K são contaminações superficiais devido à preparação da superfície [8].

4.3 Difração de Raios – X

Os difratogramas das amostras dos componentes C e T foram realizados em alta precisão, ou seja, com passos curtos e tempos de permanência longos, de forma a descartar picos que pudessem estar associados a ruído.

De forma geral, os resultados das análises de DRX acusaram a presença de ferrita (CCC) em todas as amostras. No entanto, dependendo da localização ao longo do raio do componente, os picos da ferrita apresentaram alguns deslocamentos, como pode ser visto na Tabela 8 e na Figura 49.

Tabela 8: Resultados de análises DRX para diferentes profundidades ao longo do raio do componente C.

Amostra	Pico principal <i>Plano cristalino</i>	Ângulo
C70	(110)	45°
C190	(110)	44,5°
C345	(110)	45,5°

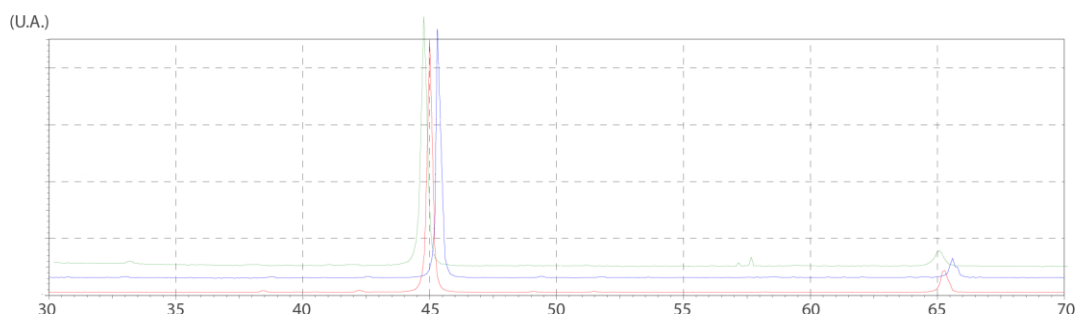


Figura 49: Sobreposição de difratogramas de Raios X mostrando o deslocamento nos picos da ferrita e pequenas elevações no sinal [8].

Uma interpretação possível dos deslocamentos observados nas amostras no componente C, em torno do pico da ferrita, é a de que eles indicam estados de tensão no material. De fato, determina-se usualmente que deslocamentos dos picos para a direita acusam um menor parâmetro de rede e consequente aproximação dos átomos na rede cristalina, associada à compressão. Por outro lado, os deslocamentos para a esquerda indicam o contrário, ou seja, maior parâmetro de rede e afastamento dos átomos, situação característica de um estado de tensão trativa. As diferenças nos

estados de tensão das amostras pode estar associado à mudanças de fases (que ocorrem de maneira distinta dependendo da posição ao longo do raio do componente) ou aos próprios tratamentos térmicos realizados no material.

Outro detalhe importante extraído dos difratogramas foi o fato de que eles apresentam, sistematicamente, pequenas elevações acima do nível de ruído, como pode ser visto também na Figura 49. Esta observação conduziu à hipótese de que se tratava da presença de inclusões, fato confirmado graças aos parâmetros de alta precisão utilizados nas análises de DRX. A Figura 50 mostra um pico encontrado nas proximidades de $2\theta = 42,5^\circ$ para a amostra C70. A Tabela 9 indica, em seguida, os difratogramas de compostos mais prováveis para os picos encontrados, sabendo que estes não tem qualquer relação com os picos da ferrita ou da cementita, fases encontradas nos aços estudados.

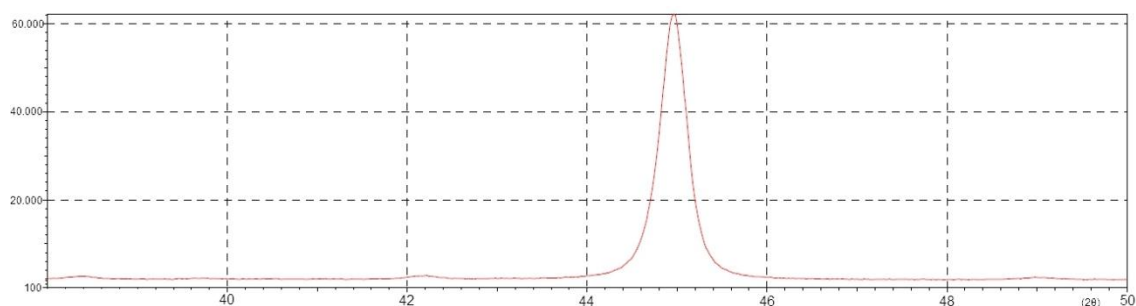
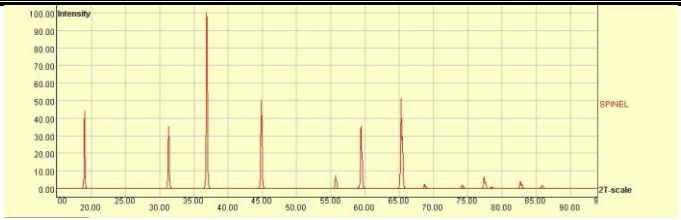
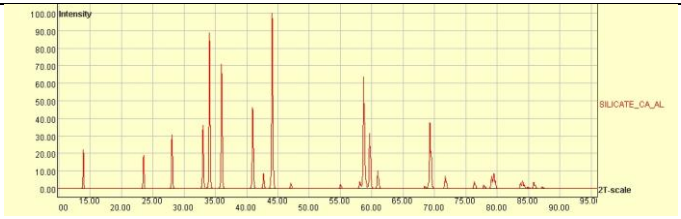


Figura 50: Difratograma localizado de alta resolução da região próxima ao pico (110) da ferrita, na amostra C70.

Tabela 9: Compostos mais prováveis para os picos secundários encontrados nos difratogramas dos componentes C e T. [28]

Composto	Picos	Difratograma
Aluminato de Magnésio	Pico principal: 37° Secundários: 19°, 45° e 65°	 <p>O difratograma para o Aluminato de Magnésio (SPINEL) apresenta um eixo de intensidade de 0,00 a 100,00 e um eixo de 2θ de 0,00 a 90,00. Os picos mais proeminentes estão localizados em aproximadamente 19°, 37° (o pico principal), 45° e 65°.</p>
Aluminossilicato de cálcio	Picos principais: 34°, 35° e 44°	 <p>O difratograma para o Aluminossilicato de cálcio (SILICATE_CAL) apresenta um eixo de intensidade de 0,00 a 100,00 e um eixo de 2θ de 0,00 a 95,00. Os picos principais são observados em aproximadamente 34°, 35° e 44°.</p>

Os precipitados como sulfetos de manganês e óxidos de titânio não foram associados a nenhum pico resultante das análises em DRX. O que se pode observar é que apenas o pico central do aluminato de magnésio se aproxima de um dos tipos de precipitados encontrados nas análises de MEV.

De forma geral, considerou-se que os dados decorrentes da difração de raios – X foram inconclusivos, visto a falta de precisão dos difratogramas, que apresentaram picos deslocados em relação aos compostos de interesse, além do pequeno volume tanto dos precipitados individuais quanto do somatório dos mesmos quando comparados com o volume da matriz de aço.

5 Discussão:

5.1 Análise crítica das microestruturas observadas em relação ao problema de fragilização por hidrogênio

As teorias acerca do tema da FPH sugerem forte relação entre o hidrogênio e as espécies microestruturais do aço. Os resultados obtidos do conjunto de análises realizado apontam algumas características compatíveis com aquelas descritas como potencial risco para os materiais metálicos.

O ancoramento do hidrogênio na estrutura de um material metálico acontece de formas distintas, com mais ou menos intensidade, dependendo das características microestruturais do aço. A energia de ligação do hidrogênio com cada elemento químico é diferente, mas usualmente admite-se que energias de ligação superiores a 30 KJ/mol são aquelas consideradas de grande intensidade. Os valores destas energias de ligação são os parâmetros que permitem classificar uma armadilha do hidrogênio como forte ou fraca. Assim como foi discutido, as armadilhas fracas são as mais perigosas, pois não são capazes de manter o hidrogênio preso a elas, liberando-o para difundir-se na rede cristalina e eventualmente segregar-se em algum ponto. Quanto maior for a quantidade de inclusões ou precipitados no material, maior é o perigo frente à ocorrência de fragilização por hidrogênio. A partir destas informações e do fato de que ambos os componentes apresentaram quantidades expressivas de precipitados variados em suas microestruturas, conclui-se que a causa de falha possa estar de fato relacionada com a FPH. Esta afirmação ganha força quando confrontada aos altos teores de hidrogênio medidos para os dois materiais.

Um estudo crítico mais detalhado acerca dos tipos de precipitados encontrados nos componentes permite compreender seus efeitos em relação ao hidrogênio eventualmente disponível na rede cristalina. Ambos os componentes apresentaram, sistematicamente, grande quantidade de sulfetos, em particular o sulfeto de manganês. A energia de ligação do hidrogênio com o manganês, por exemplo, é de apenas 8 – 7 KJ/mol [5], valor que caracteriza os precipitados do Tipo 1 como armadilhas fracas e, conseqüentemente, propícias à ocorrência do fenômeno de fragilização pelo hidrogênio. Isso porque, como já foi dito, estas armadilhas permitem que o hidrogênio se depreenda, passando a estar livre para movimentar-se pela rede do material. Esses átomos de hidrogênio contidos em solução sólida e potencialmente móveis por difusão no estado sólido são responsáveis pelo fenômeno da fragilização por eles induzida no aço. O perigo associado às armadilhas reversíveis é significativo em qualquer temperatura. Detectou-se, por outro lado, a presença de precipitados do Tipo 3, especificamente os carbeto de titânio, os quais possuem uma elevada energia de ligação com o hidrogênio, 94,6 KJ/mol [5], atuando como uma proteção contra a FPH. No entanto, o efeito benéfico da presença de armadilhas irreversíveis (ou fortes) como estas foi muitas vezes anulado, visto que os precipitados de titânio encontravam-se inclusos em sulfetos de manganês ou aluminossilicatos, armadilhas consideradas fracas. Adicionalmente, observou-se que a dispersão dos precipitados do Tipo 3, potencialmente benéficos contra a FPH, não era homogênea, apresentando forte variação nas dimensões dos precipitados, muitas vezes atingindo 20 µm. Sabe-

se que o efeito “protetor” de precipitados com alta energia de ligação com o H, como é o caso do carbeto de titânio e outros carbonetos, carbonitreto e/ou nitreto de elementos de micro liga em aço, como o nióbio e/ou vanádio, só é conseguido quando estes são introduzidos de maneira finamente dispersa. No caso dos componentes estudados, a dispersão dos precipitados não se mostrou de acordo com o adequado para se evitar a FPH. Pelo contrário, em algumas amostras como no caso do componente C, encontraram-se colônias de precipitados finamente dispersos de sulfeto de manganês, problema considerado grave já que os precipitados do Tipo 1 são armadilhas fracas. Para estas situações, é possível que haja liberação do H na rede de maneira muito espalhada, favorecendo a contaminação da região no entorno das colônias de maneira intensificada, o que contribuiria para um aumento dos riscos de fragilização.

As observações em microscópio óptico também apontaram elementos pertinentes quanto à susceptibilidade à FPH. Detectaram-se precipitados claramente visíveis em aumentos de 500x nas amostras do componente T, em meio a regiões onde se observava uma forte segregação de elementos de liga, indicada por diferenças de fases em uma mesma região. Destacaram-se regiões distantes da superfície dos componentes onde a microestrutura era localizadamente martensítica, o que acusou um aumento do carbono equivalente, associado à segregação de elementos de liga. Esta segregação, por sua vez, pode representar um grave problema ao material, visto que dependendo do elemento químico envolvido no processo, é possível que este atraia o hidrogênio para regiões específicas, aumentando sua concentração local. As regiões onde a microestrutura acusava presença de cementita, principalmente nos contornos de grãos, também sugere uma maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio: a solubilidade do hidrogênio na cementita é 37 vezes superior à solubilidade na perlita. As diferenças muitas vezes ressaltadas quanto ao tamanho dos grãos na grande maioria das amostras representou um elemento adicional na explicação de falha do material, já que esta é uma situação que conduz a importantes quedas da tenacidade do aço.

A investigação da superfície de fratura do componente C consistiu em uma análise complementar essencial. Foi possível observar, em maiores detalhes, a região onde a trinca se iniciou, ou seja, as regiões localizadas logo abaixo do floco, intacto. A varredura da amostra indicou diversos planos de clivagem, associados à fratura frágil típica do fenômeno de fragilização por hidrogênio. Dada a extrema fragilidade da fratura nas proximidades de uma inclusão encontrada e o conhecimento sobre a interação destas partículas com o hidrogênio, é coerente concluir que o hidrogênio em

excesso aprisionado neste precipitado levou à fragilização do metal ao redor, resultando na fratura observada.

Finalmente, desconsiderando-se as análises de DRX que foram consideradas inconclusivas e por todas as evidências descritas anteriormente, pode-se estabelecer uma confirmação final e definitiva de que a falha retardada dos componentes C e T é de fato devido à fragilização por hidrogênio.

5.2 Correlação entre os resultados obtidos e o histórico de falha do material

O histórico de falha dos materiais, conhecido, pode ser descrito pelos seguintes pontos essenciais:

- Ambos os componentes sofreram falha retardada no pátio, em repouso;
- O componente C (5 % de Cr) apresentou trincas internas em inspeção por ultrassom;
- O componente do tipo T (3 % de Cr) apresentou mais casos de falha do que o componente C (5 % de Cr).

O tipo de falha ocorrida, retardada e em carregamento estático dos componentes, é por si só um forte indício de fragilização pelo hidrogênio. De acordo com as teorias propostas acerca do tema, a falha catastrófica induzida por FPH apresenta comportamento retardado devido ao caráter difusional do deslocamento do hidrogênio pela rede do metal, fator este muito dependente do tempo. Como mencionado anteriormente, a fragilização por hidrogênio é especialmente perigosa em temperaturas próximas à ambiente, pois ocorre em uma faixa de temperaturas de -100 °C a 100°C, fato que corresponde ao momento de estocagem dos componentes durante o qual houve a fratura. De fato, caso o aço seja mantido em temperaturas superiores à temperatura ambiente, sua ductilidade é mais elevada e a solubilidade do hidrogênio é maior, limitando a nucleação de microtrincas induzidas pela fragilização pelo hidrogênio.

A presença de trincas no componente C, detectada por ultrassom ainda na usina, indica contaminação do aço durante o processo de fabricação. Se o aço tiver sido contaminado por hidrogênio nos primeiros estágios de fabricação, pode ocorrer a formação de microtrincas no material quando este é resfriado, em locais onde o elemento é segregado, atingindo eventualmente a concentração crítica para

desencadear o efeito fragilizante. A propagação e o coalescimento destas trincas podem ser consequência do próprio tensionamento residual do material. Confrontando este fato com as observações feitas em MEV, nas quais foram apontados inúmeros precipitados, torna-se evidente que o aço sofreu de fato contaminações com elementos exógenos à liga em estágios precoces de fabricação, possivelmente ainda como aço líquido, indicando que pode também ter havido contaminação por hidrogênio nesse estágio.

6 Conclusões:

Os estudos conduzidos para as amostras provenientes dos dois componentes, correlacionando a microestrutura dos materiais às causas de falha, resultaram nas seguintes constatações:

- Ambos os materiais apresentaram forte heterogeneidade microestrutural, associada a expressivas variações nos tamanhos de grãos, coexistência de fases distintas e presença de grande quantidade de inclusões. Confirmou-se a ocorrência de segregação de elementos de liga, o que contribui para ancorar o hidrogênio de forma igualmente segregada, resultando em regiões de maior concentração do elemento. As diferenças entre os tamanhos de grão indicou queda na tenacidade do material, agindo no aumento da fragilidade do mesmo;
- Foi classificada uma grande variedade de precipitados em ambos os materiais. A fina distribuição de sulfeto de manganês, armadilha fraca para o hidrogênio, revelou-se muito marcada em ambos os componentes, confirmando o perigo associado ao fenômeno de fragilização por hidrogênio, agindo como fonte de hidrogênio difusional na rede. Armadilhas fortes e em teoria protetoras, como o carbeto de titânio, foram encontradas inclusas em outros precipitados, tipicamente sulfetos de manganês e aluminosilicatos, armadilhas reversíveis, anulando o efeito benéfico;
- Os resultados obtidos das análises revelaram-se compatíveis com o histórico de falha de cada material, o que contribuiu para confirmar as suspeitas de falha por fragilização por hidrogênio.

7 Bibliografia

- [1] FIELD, D., *The most popular element in the Universe*, Physics World, pp. 24-25, 1995. Citado em: [2]
- [2] OLIVEIRA, S. P., *Concentração crítica para a fragilização por hidrogênio em aço*, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
- [3] JOHNSON, W. H., *On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids*, Proceedings of the Royal Society of London, pp. 168-179, 1875. Citado em: [5]
- [4] FUKAI Y., *The metal hydrogen system - basic bulk properties*, Springer - Verlag, 1993. Citado em: [2]
- [5] MIRANDA P. E. V., *Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico*, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987.
- [6] COTTERIL, P., *Hydrogen embrittlement of metals*, Progr. in Mat. Sci., pp. 231-239, 1961. Citado em: [5]
- [7] JUNIOR, T. P. C., *Interação do Hidrogênio com a microestrutura do aço*, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.
- [8] Relatório Técnico, LabH2 Inovação e Consultoria Ltda., 15/04/2011.
- [9] MIRANDA, P. E., RODRIGUES, J., *Gases em metais e ligas - fundamentos e aplicações na engenharia*, Editora didática e científica, 1994. Citado em: [2]
- [10] MIRANDA P.E, COUTINHO, J. e MESQUITA, A., *Characterization of hydrogen in metallic glasses by the use of Hall effect measurements*, Journal of alloys and compounds, Vols. 356-357, pp. 575-578, 2003. Citado em: [2]
- [11] CALLISTER, W. D., *Ciência e engenharia de materiais*, Quinta edição ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [12] TURKDOGAN, E. T., *Fundamentals of steel making*, The institute of metals, 1996. Citado em: [5]
- [13] Relatório técnico - Fundação Coppetec, MIRANDA, P. E. V., *Defeitos provenientes do hidrogênio, caso de grandes forjados*, , 1983.
- [14] ZAPFFE, C. A. e SIMS, C. E., *Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and defects in steel*, Trans. AIME, vol. 145, pp. 225-261, 1941. Citado em: [5]

- [15] AZOU, P., BASTIEN, P., *Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension*. Proceedings first world metallurgical congress, ASM, pp. 535-552. Citado em: [5]
- [16] STROH, A. N., Proceedings of the Royal society of London, vol. 232, p. 548, 1960. Citado em: [5]
- [17] BIRNBAUM, H. K., GROSSBECK, M. L., *Hydrogen embrittlement of Nb I-macroscopic behaviour at low temperatures*, Acta Met., vol. 25, pp. 125-134, 1977. Citado em: [5]
- [18] BARANOWSKI B., In Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie, vol. 76, pp. 714-723, 1972. Citado em: [5]
- [19] STABLES, P., PETCH, N. J., *Delayed fracture of metals under static load*, Nature, vol. 169, pp. 842-843, 1952. Citado em: [5]
- [20] TROIANO, A. R., *The role of hydrogen and other interstitial in mechanical behaviour of metals*, Trans. AIME, vol. 52, pp. 54-80, 1960. Citado em: [5]
- [21] PRONSATO, M.E., BRIZUELA G., JUAN A., *The Electronic Structure and Location of H pairs in BCC Fe edge dislocation*, Applied surface science, vol. 173, pp. 368-379, 2001. Citado em: [2]
- [22] IRIGOYEN B., GESARI, S., JUAN A., *Electronic structure and bonding of hydrogen in a screw dislocation BCC Fe*, Applied surface science, vol. 172, pp. 8-17, 2001. Citado em: [5]
- [23] KAZINCZY, F., *A Theory of Hydrogen Embrittlement*, Journal of iron and steel institute, pp. 85-92, 1954. Citado em: [5]
- [24] SHIVANIUK, V. N., FOCT, J., GRAVILJUK, V. G., *Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels*, Acta Materialia, vol. 51, pp. 1293-1305, 2003. Citado em: [5]
- [25] OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P.E.V., *Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços*, Matéria, vol. 5, p. 101, 2001.
- [26] DOS SANTOS, D. S., MIRANDA, P. E. V., BOTT, A. H., *Influence of cementite morphology on the hydrogen permeation parameters of low-carbon steel*, Journal of Materials Science Letter, vol. 12, pp. 390-393, 1993.
- [27] UANG, MING, C., WHITAKER, STEWART. A., BRUNEAU M, *Ductile design of steel structures*, McGraw-Hill professional, 1998. Citado em: [5]
- [28] Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>
Acessado em: 01/08/2012